

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

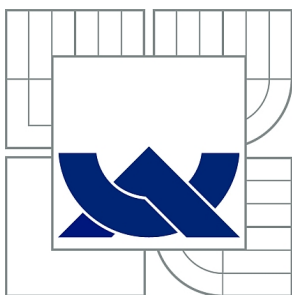
OPTIMALIZACE ROZHRANÍ V ČÁSTICOVÉM DENTÁLNÍM KOMPOZITU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

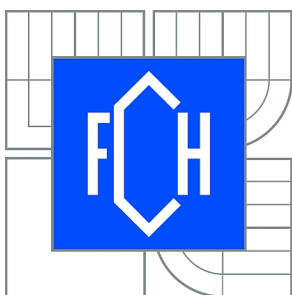
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

IVANA GAVROŇOVÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OPTIMALIZACE ROZHRANÍ V ČÁSTICOVÉM DENTÁLNÍM KOMPOZITU

OPTIMIZATION OF INTERFACES IN FILLED DENTAL COMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

IVANA GAVROŇOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. RADEK PŘIKRYL, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0837/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Ivana Gavroňová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Zdeněk Bystřický	

Název bakalářské práce:

Optimalizace rozhraní v částicovém dentálním kompozitu

Zadání bakalářské práce:

Studium možností optimalizace rozhraní částice plniva a matrice v kompozitních materiálech. Kompatibilizace povrchu částic a optimalizace procesu přípravy za účelem zlepšení vlastností kompozitu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Ivana Gavroňová
Student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalárska práca sa zaoberá časticovými kompozitnými materiálmi, konkrétne dentálnymi kompozitnými materiálmi a to ich vlastnosťami, spôsobom výroby a možnými úpravami či už samotných častíc ako plniva alebo úpravou rozhrania medzi plnivom a časticou. V bakalárskej práci sa tiež rozoberá problematika testovania vlastností časticových kompozitných materiálov.

ABSTRACT

The bachelor's thesis deals with the particulate composite materials, especially dental composite materials and their properties, production methods and possible adjustments in either the particles themselves as a filler or modification of the interface between the filler and the matrix. In this bachelor's thesis also examines testing properties of particulate composite materials.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

dentálny, kompozit, materiál, časticový, plnivo, matrica

KEYWORDS

dental, composite, material, particulate, filler, matrix

GAVROŇOVÁ, I. *Optimalizace rozhraní v částicovém dentálním kompozitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 42 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

V prvom rade by som chcela poďakovať svojmu vedúcemu bakalárskej práce Mgr. Radkovi Přikrylovi PhD. za trpezlivosť, ľudský prístup a vecné rady. Ďalej by som chcela poďakovať Ing. Zdeňkovi Bystřickému za ochotu a pomoc pri zabezpečení materiálu k tejto práci. Taktiež ďakujem svojej rodine a priateľovi za podporu a dôveru, ktorú do mňa vkladali počas celého štúdia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Časticové kompozity a ich vlastnosti	9
2.1.1	Historický vývoj časticových kompozitov	9
2.1.2	Delenie časticových kompozitov	10
2.1.3	Štruktúra časticového kompozitu	10
2.2	Špecifiká dentálnych časticových kompozitov	12
2.2.1	Delenie dentálnych kompozitov podľa typu častíc	12
2.2.2	Delenie dentálnych kompozitov podľa druhu matrice	12
2.2.3	Monoméry a ich vplyv na vlastnosti matrice	12
2.2.4	Biokompatibilita.....	14
2.2.5	Stabilita.....	14
2.2.6	Fyzikálne a mechanické vlastnosti	14
2.2.7	Estetické nároky	15
2.3	Možnosti úprav medzifáze častica-matrica v časticových kompozitoch	15
2.3.1	Silanizačné väzbové činidlá	15
2.3.2	Väzbové činidlá pre nesilikátové materiály	16
2.4	Úprava častíc pre kompozitné materiály	17
2.4.1	Plazmochemická úprava častíc pre kompozitné materiály.....	17
2.4.2	Roztoková úprava častíc pre kompozitné materiály.....	17
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	18
3.1	Špecifikácia použitých materiálov	18
3.1.1	Matrica	18
3.1.2	Plnivo	18
3.2	Príprava vzoriek	19
3.2.1	Výpočty	20
3.3	Metódy úprav plnív	20
3.3.1	Silanizácia	20
3.3.2	Opracovanie plniva plazmou.....	22
3.4	Testovanie mechanických vlastností a štruktúry časticového kompozitu.....	23
3.4.1	Ohybová skúška	23
3.4.2	Termogravimetrická analýza (TGA)	24
3.4.3	Skenovací elektrónový mikroskop (SEM)	25

4	VÝSLEDKY A DISKUSIE	25
4.1	Výsledky termogravimetrickej analýzy	25
4.2	Výsledky ohybového testu	27
4.3	Snímky z elektrónového mikroskopu.....	29
5	ZÁVER.....	32
6	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	33
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	37
8	PRÍLOHY.....	38

1 ÚVOD

V dnešnej dobe sú kompozitné materiály využívané v mnohých odvetviach priemyslu, či už v automobilovom, stavebnom, leteckom priemysle... Kompozitné materiály plnené časticami majú nenahraditeľný podiel vo výrobe dnešných materiálov. Svoje uplatnenie našli aj v medicínskom odvetví a to práve v stomatologických ambulanciách.

Kompozitné materiály všeobecne sú heterogénne materiály, čiže sú zložené z minimálne dvoch a viacerých zložiek za účelom zlepšenia vlastností výsledného produktu a majú rozdielne fyzikálne a chemické vlastnosti. Spomínané zložky kompozitných materiálov sú najčastejšie polymérna matrica a výstuž. Výstuž môže byť vláknového alebo časticového charakteru a potom často hovoríme o plnive. Kompozitné materiály môžu obsahovať rôzne väzbové činidlá [1].

Dentálne kompozitné materiály sa využívajú v stomatológii už od 60. rokov 20. storočia ako rôzne výplne, spoje, časti mostíkov a čapov. Vďaka svojej pevnosti, tuhosti, odolnosti, biokompatibilite, nepatrným zmenám v prítomnosti nepriaznivých podmienok, ďalej vďaka eliminovanému obsahu ortuti a iných kovov, svojmu estetickému hľadisku (zafarbeniu prispôbenému farbe zubu) a ľahkej spracovateľnosti sa používajú v stomatologickom odvetví už niekoľko rokov a postupne nahrádzajú klasické amalgámové výplne [1].

Kvôli cenovej dostupnosti a vôbec dostupnosti na trhu sú dentálne kompozitné materiály síce častejšie využívané v zahraničí, ale postupne sa dostávajú aj do českých a slovenských ambulancií a sú stále viac žiadané či už pacientmi, ale aj samotní stomatológovia v nich vidia lepšiu alternatívu výplňových a spojivových materiálov.

Bakalárska práca sa sústreďuje hlavne na problematiku časticových kompozitných materiálov. Cieľom je zhrnúť spôsoby ich výroby a testovanie ich vlastností, ďalej zhrnúť už v praxi používané úpravy častíc využívaných ako plnivo a úpravy samotného rozhrania medzi časticami a polymérnou matricou.

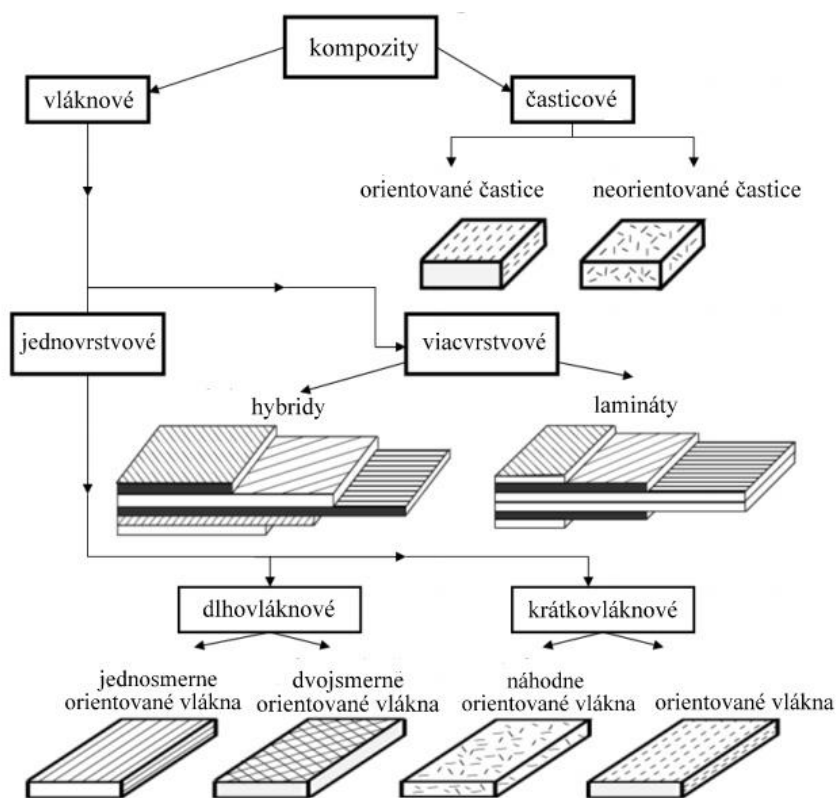
V experimentálnej časti je cieľom bakalárskej práce pripraviť vlastný časticový dentálny kompozitný materiál. Vyskúšať rôzne spôsoby úprav častíc v pripravenom dentálnom kompozitnom materiály a otestovať jeho chemické a mechanické vlastnosti.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

Polymérne kompozitné materiály sa skladajú z matrice, ktorá tvorí organickú fázu a najčastejšie z anorganickej výstuže, ktorá tvorí disperznú fázu. Môžu obsahovať radu rôznych prísad ako napríklad farebné pigmenty, stabilizátory, iniciátori polymerácie, atď. [2].

Delenie kompozitov podľa geometrie výstuže

Podľa typu výstuže delíme kompozity na dve základné skupiny a to na vláknové a časticové. Širšie delenie je možné vidieť na obrázku 1.



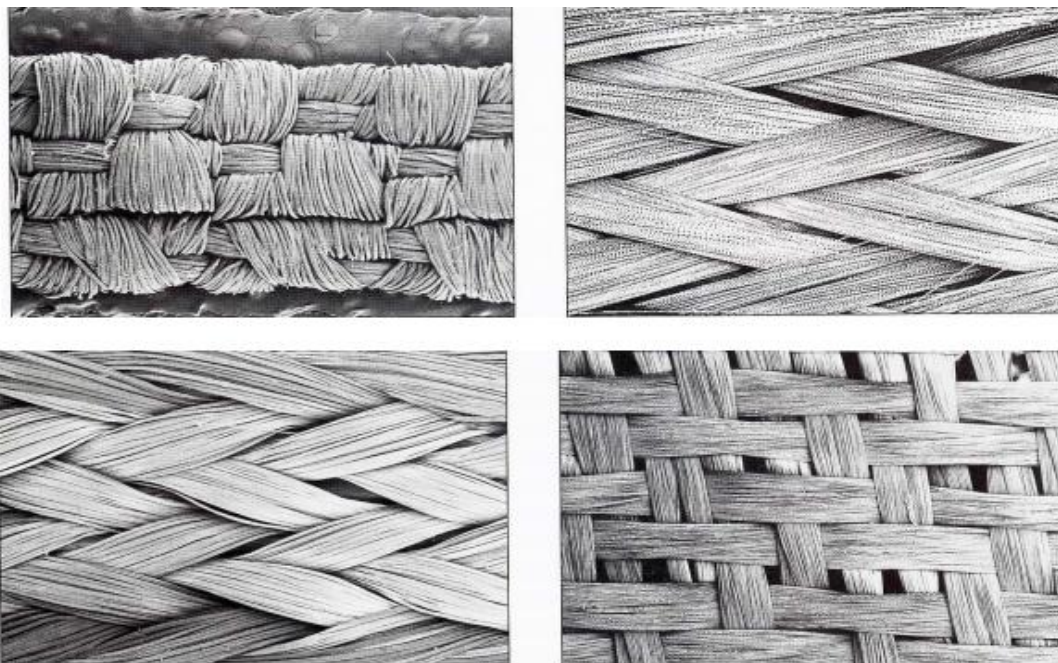
Obrázok 1: Schematické delenie kompozitov podľa geometrickej výstuže [3]

Vlákná ako výstuž v kompozite poskytujú silu a tuhosť, kým matrica nesie úlohu spracovateľnosti.

Najpoužívannejšie vlákna pre dentálne kompozity sú sklenené, ktoré máme dva typy E-sklo a S-sklo, ďalej uhlíkové, polyetylénové a aramidové vlákna [4].

Vlákná sa ďalej môžu deliť na jednosmerné vlákna, medzi tie zaradíme dlhé, kontinuálne, paralelné a na krátke vlákna. Potom na tkané a pletené (obrázok 2). Ich priemer sa pohybuje v rozmedzí 7–10 μm , čiže sú oproti časticovému plnivu o niečo väčšie, keďže veľkosť častíc používaných v dentálnych časticových kompozitoch sa pohybuje okolo 1–5 μm [4].

Typ vlákna sa volí podľa požadovaných vlastností výsledného produktu. Sklenené vlákna sú vhodné pre laboratórne dentálne aplikácie, kým polyetylénové vlákna sú využívané najmä pre aplikácie priamo v ordináciách [4].



Obrázok 2: Pletené (hore napravo a dole naľavo) a tkané vlákna (hore naľavo a dole napravo) [4]

2.1 Časticové kompozity a ich vlastnosti

V poslednom dvadsaťročí sa časticové kompozity vďaka svojim výhodným vlastnostiam zaradili medzi najpoužívannejšie materiály. To, čím by mohli tieto materiály inžiniera zaujať, je ich široké spektrum využitia a spomínané výhodné vlastnosti, ako napríklad nízka hustota ($1\,000\text{--}2\,000\text{ kg/m}^3$), relatívne nízka objemová cena, väčšia tvrdosť v porovnaní s vláknovými kompozitami a oteruvzdornosť. Majú väčší modul pružnosti v ťahu, tvarovú stálosť pri zvýšených teplotách a menšie polymerizačné zmrštenie [4].

Časticové polymérne kompozity sa skladajú z organickej matrice a plniva na báze anorganických látok ako sklo, sklo-keramika, oxidovaná keramika, kalcit a mastenec. Takisto v nich môžeme nájsť rôzne prímеси ako farebné pigmenty a stabilizátory.

Modifikácia, či už plniva alebo matrice, je proces pri ktorom je možné dosiahnuť významné zlepšenie vlastností výsledného časticového kompozitu.

2.1.1 Historický vývoj časticových kompozitov

Použitie časticami plnených polymérov má dlhú históriu a dnes ich výroba má značnú časť v odvetví materiálového inžinierstva [5].

Približne v 60. rokoch 20. storočia bol pripravený prvý časticový kompozit a pozostával z PVC a ako plnivo bola využitá vápencová krieda. Prvotným zámerom pridania časticového plniva bolo zníženie ceny daného materiálu a zároveň zachovanie jeho vlastností.

Ďalšie časticové plnené polyméry boli PP a PE a ako plnivo sa k vápencu pridali sľuda, mastenec, horečnaté, hlinité hydroxidy a rôzne ďalšie [6].

Po čase sa prišlo na to, že časticové plnivo okrem zníženia ceny prináša aj ďalšie výhody ako napríklad zvýšenie modulu pružnosti, zlepšenie odolnosti za pôsobenia tepla, skrátenie vstrekovacieho cyklu v dôsledku tepelnej vodivosti, a pod. [6].

Koncom 80. rokov 20. storočia bola získaná rada informácií o vlastnostiach časticových kompozitov a to viedlo k významnému vývoju vedy a k rozvoju kvantifikovaných vzťahov medzi štruktúrnymi parametrami, ako napr. obsahom plniva, jeho tvarom, medzi povrchovou adhéziou medzi plnivom a matricou a modelom pružnosti týchto kompozitných materiálov. V dnešnej dobe časticami modifikované materiály predstavujú cez 30 % celosvetovej produkcie polymérov (niektoré údaje hovoria až o 50 %) [6].

2.1.2 Delenie časticových kompozitov

Podľa veľkosti častíc

Časticové kompozitné materiály môžu obsahovať plnivo o rôznej veľkosti. Podľa veľkosti plniva ich môžeme rozdeliť na kompozity obsahujúce makroplnivo, kde priemerná veľkosť častice sa pohybuje v rozmedzí 3–30 μm . Makroplniva sú tvorené čisto z anorganických látok, ktoré sú mechanicky pripravené mletím kremeňa, väčšími časťami skla alebo keramiky (oxid kremičitý, stronciové sklo, bárnaté sklo) [7].

Ďalšie oproti kompozitom s makroplnivom, z dôvodu estetického hľadiska sú viac využívané kompozity s mikroplnivom, kde sa veľkosť častíc plniva pohybuje v rozmedzí 0,2–0,5 μm . Medzi významných zástupcov plniva patrí pyrogénna silika [7].

Poslednou triedou sú "najmladšie" ale zároveň sa aj najviac vyvíjajúce časticové kompozity s nanoplnivom, ktoré svoj rozmach zažili len v druhej polovici deväťdesiatych rokov dvadsiateho storočia, kde sa veľkosť častíc pohybuje od 5–100 nm. Tieto kompozitné materiály sú najviac využívané, pretože so svojou malou veľkosťou, ktorá je menšia ako vlnová dĺžka viditeľného svetla, prinášajú skvelé optické vlastnosti výsledného materiálu, ako je vysoký lesk a priehľadnosť. Navyše, keďže ich veľkosť je zrovnateľná s veľkosťou polymérneho reťazca dochádza k rapidnej zmene chovania týchto reťazcov v blízkosti povrchu pevných nanočastíc [6].

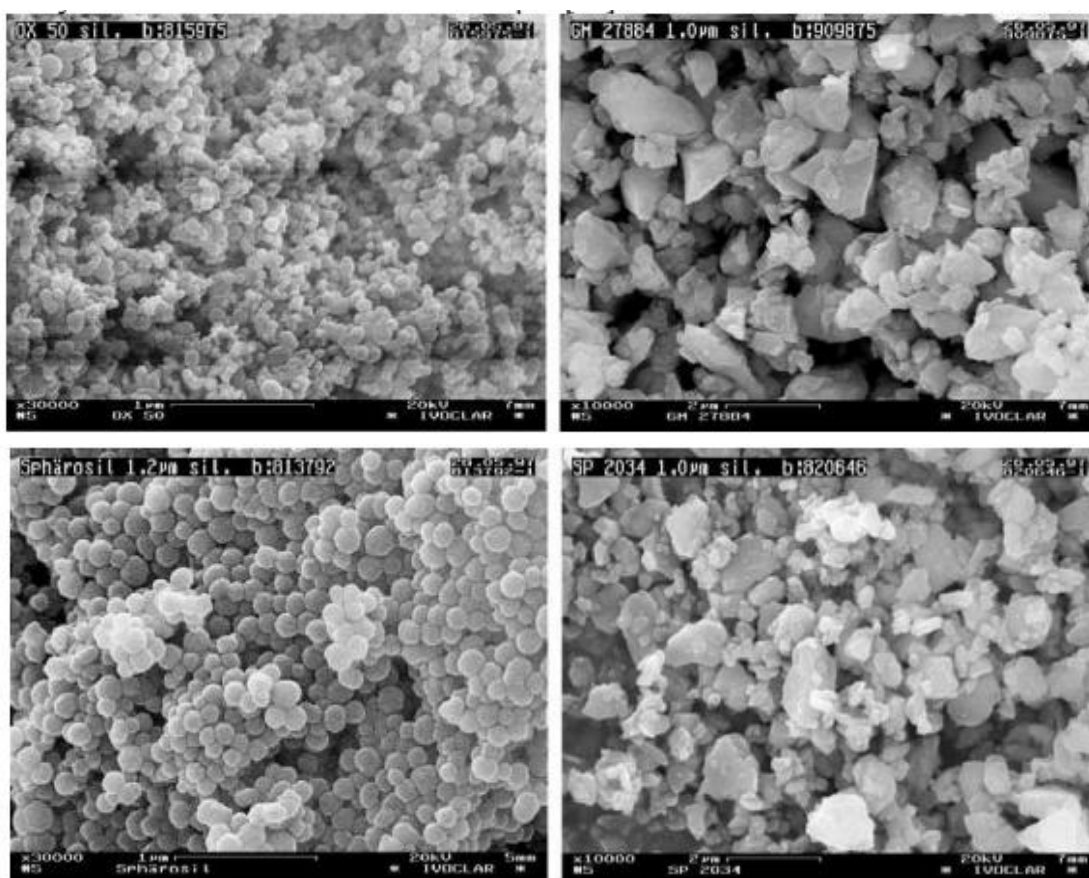
2.1.3 Štruktúra časticového kompozitu

Štruktúru by sme mohli rozdeliť do niekoľkých úrovní, od molekulárneho usporiadania častíc, ktoré môžu mať rôzny tvar, po štruktúrne usporiadanie polymérnych zmesí a kompozitov až po makroskopické nehomogénne trhliny.

Matrica časticového kompozitného materiálu je nositeľom všetkých dôležitých mechanicko-fyzikálnych a chemických vlastností. Matrica spolu s plnivom je tiež nositeľom tuhosti časticového kompozitu, na rozdiel od vláknového, kde sú nositeľom tuhosti len vlákna vynímajúc matricu. Samozrejme úloha matrice sa zvyšuje s klesajúcim obsahom plniva [6].

Matrice môžu byť termoplastického alebo termosetického charakteru. Termoplasty sú pevné látky, ktoré mäknú pri zvýšenej teplote sú spracovateľné a po ich stuhnutí sa dajú opakovane zahriať a formovať. Termosety sú látky, ktoré sa po vytvrdení nedajú opakovane termicky spracovávať.

Treťou zložkou pridávanou do časticových kompozitov sú väzbové činidlá, ktoré nesú svoju funkciu ako spojiva plniva k matrici.



Obrázok 3: SEM snímky plnív pre dentálne časticové kompozity (z hora na ľavo silika, bárnaté sklo, zmiešaný oxid Zr/Si, fluoro-bárnaté sklo [7])

Dôležitým štruktúrnym parametrom pri kompozitných materiáloch plnených časticami je obsah plniva. Keďže kompozitný materiál je heterogénny systém a jeho komponenty majú výrazne odlišné hustoty, je pre vhodné vyjadrenie obsahu výstuže plniva použiť objemový zlomok [6]:

$$v_f = \frac{V_f}{V_{celk}}, \quad (1)$$

kde V_f označuje objem plniva prítomného v kompozite a V_{celk} vyjadruje celkový objem kompozitu. Platí teda, že celkový objem kompozitu sa rovná súčtu objemu matrice a objemu plniva [6].

Pre popis obsahu jednotlivých zložiek je z technologického hľadiska lepšie používať ich hmotnostný zlomok, ktorý je pomerom hmotností danej zložky a hmotnosti celkového kompozitu [6].

2.2 Špecifiká dentálnych časticových kompozitov

Prvé materiály polymérnych kompozitov využívané pre dentálne účely boli materiály na báze polymetylmetakrylátu. V 50. rokoch boli objavené prvé výplňové živice s anorganickým plnivom, čo sa dá považovať za začiatok dnešných časticových dentálnych kompozitov [8].

2.2.1 Delenie dentálnych kompozitov podľa typu častíc

Podľa typu častíc by sme mohli rozdeliť dentálne kompozitné materiály na kompozity s bioaktívnymi výplňami, kde sú prítomné látky potlačujúce demineralizáciu štruktúry zubu k výplni, ďalej s skloionomernými cementmi (patria do skupiny fluoroaluminosilikátov), kde môže plnivo obsahovať rôzne ióny napr. fluoridové anióny, ktoré ovplyvňujú rozpustnosť zubnej štruktúry v kyselinách, ktoré produkujú baktérie zubného povlaku [9].

Treťou triedou sú anorganické látky ako napr. kalcit alebo mastenec, ktoré sú relatívne lacné, a tak znižujú cenu výsledného kompozitu, ale okrem zlepšenia mechanicko-fyzikálnych vlastností, nenesú žiadnu špeciálnu funkciu.

Plnivo môžeme rozdeliť aj podľa pórovitosti. Poznáme tri typy pórovitých plnív a to plnivo s povrchovými póry, plnivo obsahujúce veľké a malé častice a plnivo obsahujúce prepojené póry. Na základe štúdií bolo dokázané že, pórovité plnivo prináša výhody ako oteruvzdornosť, zlepšuje konečné vlastnosti, redukuje celkové objemové zmrštenie, odoláva hydrolytickému starnutiu a zlepšuje aj výsledné mechanické vlastnosti kompozitu [10].

Ďalším možným delením je podľa toho, či sú častice orientované alebo neorientované (obrázok 1).

2.2.2 Delenie dentálnych kompozitov podľa druhu matrice

Voľba matrice výrazne ovplyvňuje spôsob tvarovania, recykláciu, spojenie jednotlivých zložiek a v konečnom dôsledku aj vlastnosti výsledného produktu.

Existujú dve základné typy matric z hľadiska spojív a to termoplasty a termosety (ich bližšie opísanie je spomenuté v odstavci 2.1.3) [6].

Dentálne kompozity podľa druhu matrice môžeme rozdeliť na kompozity s polymetakrylátovými, polymetylmetakrylátovými, polyakrylovými, polykarbonatovými a epoxidovými matricami.

2.2.3 Monoméry a ich vplyv na vlastnosti matrice

Monoméry pre dentálne matrice sú vyberané na základe ich viskozity, indexu lomu, hydrofilnému alebo hydrofóbnemu charakteru, reaktivite a potenciálnemu príspevku k možnému zosieťovaniu polymérnej siete. Voľba monoméru ovplyvňuje reaktivitu, polymeračné zmrštenie a viskozitu kompozitnej pasty [11], [12].

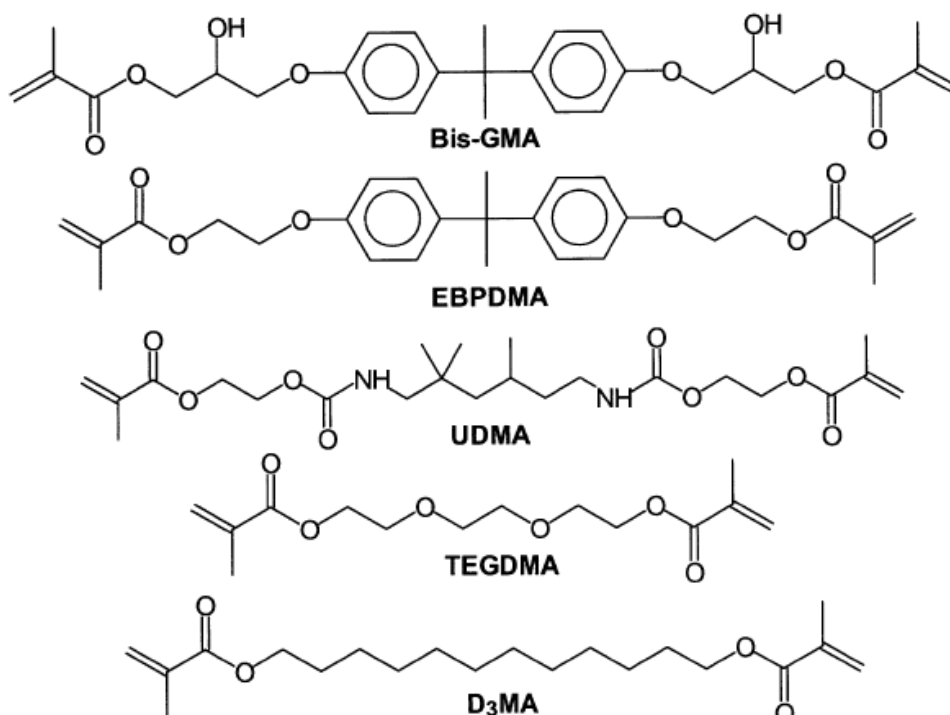
Najčastejšie používaný monomér pre prípravu matrice dentálnych kompozitov na báze dimetakrylátu je 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropyl)fenyl]propan označovaný ako Bis-GMA. Najbežnejšie sa pripravuje z bisfenolu A a glycidylmetakrylátu alebo z kyseliny metakrylátovej a diglycidyleteru bisfenolu A. Tento monomér ako prvý syntetizoval a v roku 1965 získal patent *Rafael L. Bowen*, čo sa považuje za zlom vo vývoji polymérnych dentálnych matric. Bis-GMA je obdobný ako epoxidová matrica glycidylového typu, avšak epoxy skupiny sú zamenené za metakrylátové. Tento monomér nesie pozitíva ako malé

polymeračné zmrštenie (–6,1 obj. %), veľkú molekulovú hmotnosť (512 g/mol) a rýchle vytvrdenie radikálovou fotopolymeráciou [12], [13], [14].

Nevýhodou u Bis-GMA je vysoká viskozita matrice (až 700–1 300 Pa·s pri laboratórnej teplote), ktorá je spôsobená vodíkovými väzbami medzi hydroxylovými skupinami. Tieto silné vodíkové väzby sú výlučne intramolekulárne vzhľadom na pevnú aromatickú štruktúru jadra. Slabšie, ale stále významné π - π väzby aromatického kruhu taktiež ovplyvňujú viskozitu. Veľká škála viskozity u Bis-GMA je založená na malých rozdieloch v stupňoch oligomerácie, ktoré sa vyskytujú počas syntetického procesu. Pre dentálnu polymérnu matricu je žiadúca nízka viskozita, aby bolo možné zamiešať do matrice čo najviac plniva. Vyriešenie tohto problému sa ponúka v možnosti primiešať k tomuto monoméru iné monoméry o nižšej viskozite. Najčastejšie sú to monoméry s nízkou viskozitou ako aj s nízkou molekulovou hmotnosťou, a to trietyléneglykol dimetakrylát (TEGDMA) s viskozitou 0,05 Pa·s a molekulovou hmotnosťou 286 g/mol a etoxylovaný monomér Bis-GMA (EBPDMA) s viskozitou 3 Pa·s a molekulovou hmotnosťou 540 g/mol. [12], [15].

Vplyv monomérov na pevnosť v ohybe je sporný. Niektoré štúdie uvádzajú, že zvýšená koncentrácia základného monoméru v zmesi (Bis-GMA:EBPDMA) má vplyv na pevnosť v ohybe iné zas, že nie [15].

Medzi ďalšie používané monoméry pre prípravu polymérnych dentálnych matric môžeme ďalej zaradiť aj 6-bis-[2-metakryloyloxyetoxykarbonylamino]-2,4,4 trimetylhexan (UDMA) a dodekandiol dimetakrylát (D₃MA), (obrázok 4) [11].



Obrázok 4: Chemické vzorce najviac používaných monomérov pre prípravu matrice dentálnych kompozitov na báze dimetakrylátu [11]

2.2.4 Biokompatibilita

Dentálne kompozitné materiály zaraďujeme medzi biomateriály. Biomateriály sú neživé materiály, ktoré sú umiestnené v ľudskom tele [16].

Kvôli interakcii so živým organizmom je jedným z najdôležitejších parametrov práve biokompatibilita, čo je znášanlivosť materiálu v biologickom prostredí [16].

Biomateriály rozdeľujeme podľa interakcie s organizmom na bioinertné (vytvorí sa fibrózne rozhranie medzi materiálom a živým tkanivom), bioaktívne (s organizmom vytvárajú väzby) a resorbovateľné (organizmus ich vstrebe).

Biokompatibilitu môže ovplyvňovať uvoľňovanie sa monoméru z už vytvrdeného kompozitu.

2.2.5 Stabilita

Dentálne materiály musia odolávať agresívnemu prostrediu ústnej dutiny. Veľký vplyv na životnosť týchto materiálov majú výkyvy teplôt, vysoké mechanické napätie, zmeny pH a taktiež cyklické namáhanie. Dentálne kompozitné materiály sú vďaka svojim technickým parametrom vhodné aj pre extrémne aplikácie [17].

2.2.6 Fyzikálne a mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti materiálu závisia na plnive (veľkosť častíc, tvar častíc, distribúcia častíc, spôsob úpravy častíc). Taktiež väzbové činidlo a voľba monomérov pre prípravu matrice vo veľkej miere ovplyvňujú mechanické vlastnosti dentálnych kompozitov [11], [12], [18].

Medzi požadované vlastnosti dentálnych kompozitov patrí dostatočne nízka viskozita, ktorá umožňuje vyplniť dutiny, ďalej regulovateľná polymerácia, oteruvzdornosť, súčiniteľ teplotnej rozťažnosti (podobný hodnote súčiniteľa zubnej skloviny), nízke polymeračné zmrštenie, dobrá odolnosť proti tečeniu, opotrebovaniu a absorpcii vody [16].

Žiadanú viskozitu môžeme dosiahnuť pridaním nízkoviskózného monoméru (ako bolo spomenuté v 2.2.3), avšak pridanie takéhoto monoméru zvýši polymeračné zmrštenie, ktoré je v prípade nízkoviskózných monomérov väčšie [11].

Polymeračné zmrštenie závisí na funkčnosti a molekulovej hmotnosti monoméru. Normalizovať polymeračné zmrštenie matrice je možné vypočítaním zmrštenia na mol funkčných metakrylátových skupín jednotlivých monomérov, ktoré zreagovali a tak vytvoriť žiadanú zmes [12].

Veľké polymeračné zmrštenie je značnou limitáciou materiálu a môže viesť k defektom materiálu a ku podstatným komplikáciám pri restoratívnych účeloch, kedy hrozí zvýšené riziko vzniku zubného kazu [12].

K zníženiu mechanických vlastností prispieva aj degradácia dentálneho materiálu. Okrem straty mechanických vlastností, spôsobuje degradácia uvoľňovanie látok z dentálneho kompozitu, ktoré môžu mať dráždivé účinky a môžu tak spôsobovať alergické reakcie. Preto je dôležité poznať procesy degradácie v dentálnych kompozitných materiáloch a následne identifikovať uvoľňujúce sa látky [19].

2.2.7 Estetické nároky

Na dentálne kompozitné materiály sa kladú v dnešnej dobe vysoké nároky z estetického hľadiska. Ako náhrady klasických amalgámových výplní sa musia čo najviac podobáť farbe zubného chrupu, byť lesklé a v podstate nerozoznatelne od zubu [11].

Špeciálne aditíva pridávané do dentálnych kompozitov

Do dentálnych kompozitov sa pridávajú špeciálne činidlá za účelom zlepšenia požadovaných vlastností.

Sú to napríklad fluorescenčné farbivá, ktoré spôsobujú prirodzený vzhľad dentálneho kompozitu nielen za prítomnosti viditeľného svetla ale aj za prítomnosti UV žiarenia. Keďže po pridaní takého farbiva je kompozitná výplň nerozoznatelná od zubu, sú z estetického hľadiska prínosom. Prináša to aj určité nevýhody a to pri poškodení kompozitu, kedy je ťažké poškodený materiál rozoznať od zubného chrupu a preto sa pridávajú do dentálneho kompozitného materiálu aj fotochromatické farbivá, ktoré sú náchylné na svetlo a pri jeho pôsobení menia svoje sfarbenie [11].

Dentálne kompozity musia obsahovať zložku, ktorá je nepriehľadná pre RTG žiarenie. Tieto špeciálne aditíva sa nazývajú röntgenokontrastné a obsahujú prvky vysokého atomového čísla a medzi nich patrí napr. uhličitaný a sírany bárya, zirkónia, bizmutu a lantánu. Tieto látky môžu mať rozdielnu hodnotu koncentrácie a rozdielne zloženie, a preto je aj hodnota röntgenokontrastnosti jednotlivých kompozitných materiálov rozdielna. Röntgenokontrastnosť navyše prináša ďalšie výhody ako napr. diagnostikáciu sekundárnych kazov, ďalej zhodnotenie obrysov a kontaktov susediacich zubov [20].

2.3 Možnosti úprav medzifáze častica-matrica v časticových kompozitoch

Vďaka rozdielnej povahe anorganických a organických materiálov prináša spájanie týchto dvoch materiálov v časticovom kompozite na rozhraní možnú slabú interakciu medzi nimi. Preto sa využívajú na úpravu medzifáze častica-matrica rôzne väzbové činidlá.

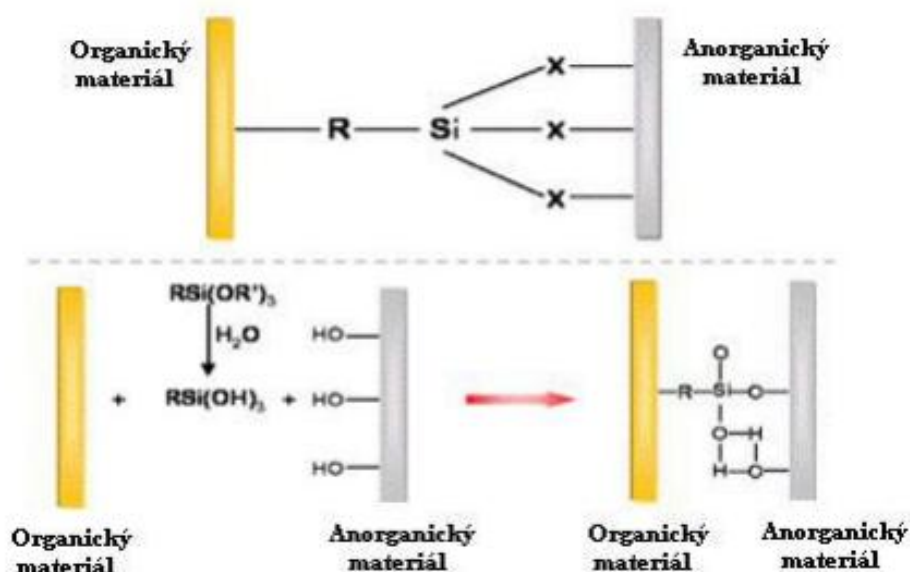
2.3.1 Silanizačné väzbové činidlá

V dentálnych časticových kompozitoch sú to silanizačné väzbové činidlá, ktoré sa využívajú pri úprave fáze medzi plnivom a matricou. Zvyšujú adhéziu plniva a kompozity so silanizovaným plnivom vykazujú vyššiu pevnosť v tlaku a ťahu ako nesilanizované kompozity. Majú vysokú účinnosť čo sa týka silikátových materiálov [21].

Silany sa rozdeľujú do dvoch skupín, a to funkčné silany a silany bez funkčných skupín. Funkčné silany majú dve typy funkčných skupín a to organická, ktorá reaguje s funkčnými skupinami polymérnej matrice a hydrolyzovateľná, ktorá reaguje s hydroxylovými skupinami na povrchu anorganického substrátu [21].

Silany bez funkčných skupín, nazývané aj sieťovacie, majú len reaktívne alkoxy skupiny, ktoré po hydrolýze reagujú s hydroxylovými skupinami na povrchu substrátu. Sieťovacie silany dokážu vytvoriť 3D sieť a na túto 3D sieť naviazať funkčné silany. So zvyšujúcim sa stupňom zasieťovania sa zvyšuje aj energia potrebná na rozštiepenie tejto siete a zároveň klesá schopnosť molekúl vody prestúpiť dovnútra [21].

Je možné aj kombinovanie funkčných a sieťovacích silanov, čo prináša zlepšenie väzbovej a hydrolytickej stability medzifázovej siloxanovej vrstvy [21].



Obrázok 5: Princíp fungovania silanizačných väzbových činidiel v medzi plnivom a matricou [22]

Silany sú najprv chemicky aktivované vo vodnom roztoku alkoholu pri pH 4–5, pričom dôjde k hydrolýze alkoxy skupiny na hydroxylovú. Silanoly potom kondenzujú za vzniku siloxanových väzieb [23].

Na trhu sú komerčne dostupné už pred-aktivované silany. Jeden z najpoužívanějších silanov je 3-metakryloxypropyltrimetoxysilan (MPTMS) a je komerčne dostupný ako predhydrolyzovaný v roztoku vody a etanolu. Obsah MPTMS v tomto roztoku sa pohybuje okolo 1–5 % obj. [21].

Keďže takýto roztok má krátku životnosť častejšie je využívaná zmes dvoch roztokov. Prvý roztok tvorí nehydrolyzovaný silan v etanole a druhý roztok tvorí vodný roztok kyseliny octovej. Po zmiešaní týchto dvoch roztokov dôjde k hydrolýze silanu [21].

Silanizácia je metóda, ktorá sa využíva aj v prípade keramických kompozitných materiálov používaných ako zubné výplne v kombinácii s polymérnou matricou. Je to ytriom stabilizovaná zirkoničitá, leucitom vystužená alebo arkózovitá keramika [21].

Silanizačné väzbové činidlá majú vplyv aj na mechanické vlastnosti dentálnych kompozitov, čo súvisí s ich molekulovou štruktúrou. S rastúcou dĺžkou reťazca silanu rastie aj hydrofobicita kompozitu.

2.3.2 Väzbové činidlá pre nesilikátové materiály

Silanizačné činidlá sú už menej účinné v prípade nesilikátových materiálov, ako napr. zliatiny, kovy alebo zirkón. Ako väzbové činidlá sa v tomto prípade používajú zlúčeniny na báze tiolu alebo tionu a fosfátové estery pre neušľachtilé kovy [24].

2.4 Úprava častíc pre kompozitné materiály

Úprava častíc pre kompozitné materiály sa robí rôznymi metódami, hlavne z dôvodu lepšej adhézie voči matrici a dosiahnutia požadovaných vlastností v kompozite.

2.4.1 Plazmochemická úprava častíc pre kompozitné materiály

Plazma je kvazineutrálny ionizovaný plyn a jeho častice vykazujú kolektívne chovanie. Je to najrozšírenejšia forma hmoty vo vesmíre. V bežnom živote ju môžeme pozorovať ako blesk, polárnu žiaru alebo plameň [25].

Pomocou plazmy je možná úprava (aktivácia, oxidácia alebo leptanie) povrchu častíc ako plniva pridávaného do kompozitu. Taktiež je možné pomocou plazmy nanášať novú vrstvu napr. plazmového polyméru. Poznáme vysokoteplotnú plazmu, ktorá je vytváraná za atmosférického tlaku a vysokých teplôt (5 000–10 000 °C). Využívané sú tiež nízkoteplotné plazmové pištole, kedy je potrebná vákuová komora (0,1–100 Pa) a prevádza sa to v atmosfére inertných (dusík, argón) alebo reaktívnych plynov (kyslík, vzduch, oxid uhličitý) [26], [27].

Plazma môže modifikovať povrch materiálu. Pôsobí fyzikálne, kedy bombarduje povrch materiálu urýchlenými časticami a mení sa morfológia povrchu alebo chemicky, kedy vznikajú radikály [27].

Opracovanie plazmou má spravidla kladný vplyv na zvýšenie adhézie daného materiálu ku matrici. To je spôsobené tým, že po úprave materiálu plazmou je povrch tohto materiálu viac drsný, čo znamená, že sa zväčšila plocha povrchu. Zmeny polarita povrchu, zvýšenie hydrofility spôsobené pozmenenou chemickou štruktúrou povrchovej vrstvy opracovávaného materiálu sú ďalším dôležitým javom, ktorý však môže sám o sebe pôsobiť negatívne [27].

Optimálna doba plazmy závisí od charakteru matrice a od druhu väzby medzi matricou a plnivom [28].

2.4.2 Roztoková úprava častíc pre kompozitné materiály

Medzi úpravu častíc pomocou roztoku zaraďujeme silanizáciu. Silanizačné činidlá boli spomenuté už v kapitole 2.3.1.

Táto úprava zlepšuje mechanické vlastnosti zvýšením medzifázových väzieb medzi plnivom a matricou. Záporom úpravy silanom je náchylnosť k vratnej hydrolýze silanových väzbových činidiel, čo môže mať za následok skrátenú životnosť kompozitného materiálu hlavne vo vlhkom a alkalickom prostredí.

Využitie pórovitého plniva pre zlepšenie adhézie medzi plnivom a matricou

Hydrolýze silanových väzbových činidiel sa môžeme vyhnúť použitím plniva obsahujúceho póry [10].

V roku 1976 ako prvý prišli s nápadom využitia pórovitého plniva za účelom zlepšenia väzby medzi časticovým plnivom a matricou kolegovia Bowen a Reed. Týmto spôsobom sú monoméry matric ešte pred polymerizáciou natlačené k pórom časticového plniva. Prevádza sa to tlakom alebo vákuom. Tento postup umožňuje mechanické prepojenie častíc plniva a matrice vo vytvorenom kompozite [10].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Špecifikácia použitých materiálov

3.1.1 Matrica

Pre experiment bola použitá matrica na báze dimetakrylátu. Presné zloženie je zobrazené v tabuľke 1. Jednotlivé monoméry boli dodané od firmy Esstech Inc.

Tabuľka 1: Zloženie matrice, monoméry a ich vlastnosti [29], [30], [31]

Monomér	Molárny pomer v matrici	M _w (g/ mol)	ρ (g/cm ³)	n ²⁰ _D	Čistota (%)	η (mPa·s)
EBPDMA	5	496,85	1,121	1,535	> 87	775
Bis-GMA	1	512,59	1,161	1,540	> 85	700 000
TEGDMA	1	286,32	1,092	1,459	> 92	100

Ako iniciaciátor bolo použité 1,2 molárnych % Camphorquinónu na fotosensibilizáciu a 1,0 molárnych % Dimetylaminoetyl metakrylátu ako foto-reduktantu od firmy Sigma Aldrich.

3.1.2 Plnivo

Pre experiment bolo ako plnivo použité sklenené častice na báze bárnateho skla od firmy Specialty Glass Inc. Vlastnosti použitého plniva sú zhrnuté v tabuľke 2.

Tabuľka 2: Charakterizácia použitého plniva [32]

Hustota	3,049 g/cm ³
D50	3,75 μm
Špecifický povrch	7,353 m ² /g

Zmeranie špecifického povrchu plniva

Pomocou prístroja na analýzu špecifického povrchu a veľkosti pórov (NOVA 2200e) bola vytvorená BET izoterma.

Je to štandardná metóda, ktorá vychádza z izotermy adsorpcie dusíku pri 77 K, čo je tlak nasýtených par dusíku pri jeho normálnom bode varu (pri atmosférickom tlaku) [33].

V BET izoterme je treba určiť dva parametre (C , a_m) tak, aby experimentálna závislosť a verzus x bola v intervale relatívnych tlakov (0,05–0,3), v ktorých je to merané, touto rovnicou čo najlepšie vystihnúť. Zo získanej hodnoty kapacity monovrstvy a_m , špecifický povrch S , určí podľa vzťahu [33]:

$$S = a_m A \sum , \quad (2)$$

kde a_m je kapacita monovrstvy, A je Avagadrova konštanta a Σ je veľkosť povrchu, ktorú zaujíma jedna adsorbovaná molekula adsorbátu.

Povrch vzorku bol najprv vákuom zbavený prchavých zložiek a vody. Vzorka bola zahrievaná v komore po dobu 3 hodín na 300 °C.

Princíp je založený na adsorpcii tekutého dusíka na povrch vzorku, ktorý je dávkovaný v malom, no známom množstve. Sledovaný je pokles tlaku adsorbátu. Po ustálení adsorpčnej rovnováhy, kedy sa tlak adsorbátu už nemení, sa stanoví z rozdielu počiatočného a konečného relatívneho tlaku, objemu nádoby s adsorbentom, veľkosti dávky adsorbátu a množstvo adsorbentu, ktoré sa absorbovalo z plynnej fázy do adsorbčnej vrstvy adsorbéru [33].

3.2 Príprava vzoriek

Bolo vyrobených osem typov vzoriek: neupravené častice, oplazmované častice, častice upravené silanom v roztoku etanolu, častice upravené silanom v roztoku acetónu (s okyslením aj bez okyslenia), častice upravené plazmou a zároveň osilanizované jednotlivo v roztoku acetónu (s okyslením aj bez okyslenia), aj v roztoku etanolu.

Plnivo bolo zmiešané s matricou v skúmavke pomocou špirálovitého miešadla po dobu 10 minút. Zmes bola dávkovaná do foriem (obrázok 6) o rozmeroch 2×2×25 mm pomocou injekčnej striekačky. Jednotlivé komponenty boli pridávané v pomere, ktorý odpovedal objemovému zlomku plniva 50 %.

Na vytvrdenie vzoriek bolo použité modré svetlo, ktorému boli vzorky vo forme vystavené po dobu 5 minút vo fotokomore (obrázok 7) a následne po vybratí z formy ďalších 5 minút z druhej strany.



Obrázok 6: Forma na vzorky



Obrázok 7: Vytvrdzovacia fotokomora

3.2.1 Výpočty

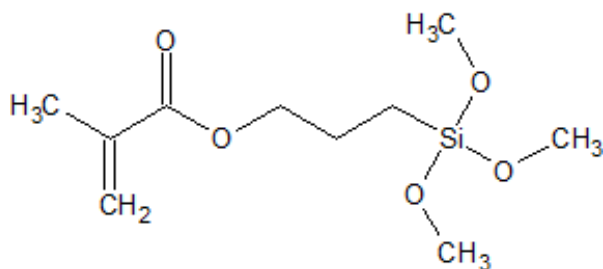
Objem formy bol vypočítaný na $0,1 \text{ cm}^3$.

Formy boli plnené 50 % obj. plnivom a 50 % obj. matricou, čiže objem bol $0,05 \text{ cm}^3$ pre každú zložku. Plnených bolo 8–10 foriem. Pre prípadné straty bolo miešané množstvo kompozitnej zmesi navýšené dvojnásobne. Pre lepšiu miešateľnosť bolo množstvo jednotlivých zložiek ešte navýšené na päťnásobok.

3.3 Metódy úprav plnív

3.3.1 Silanizácia

Pre úpravu povrchu plniva silanom bol využitý 98% 3-(Trimetoxysilyl)propylmetakrylát (MPTMS) od firmy Sigma Aldrich. Vlastnosti tohto silanu sú v zobrazené v tabuľke 3.



Obrázok 8: Vzorec 3-(Trimetoxysilyl)propylmetakrylátu

Tabuľka 3: Charakteristika 3-(Trimetoxysilyl)propylmetakrylátu [34]

Molekulová hmotnosť	248,35 g/mol
Hustota (25 °C)	1,045 g/cm ³
Index lomu (25 °C)	1,431
Bod varu	255 °C
Bod vzplanutia	125 °C
Minimálna plocha pokrytia A_{MC}	314 m ² /g

Výpočty

Množstvo MPTMS bolo vypočítané podľa nasledujúceho vzťahu, udaného od dodávateľa silanu:

$$m_s = \frac{m_F \cdot A_F}{A_{MC}}, \quad (3)$$

kde m_s je hmotnosť silanu v gramoch, m_F je hmotnosť plniva v gramoch, A_F je špecifický povrch plniva a A_{MC} je minimálna plocha pokrytia silanu.

Silanizácia v roztoku etanolu

Množstvá jednotlivých látok použitých pre silanizáciu v etanole sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4: Receptúra pre silanizáciu v etanole

roztok	hm. %	m (g)	V (ml)
etanol	79,5	5,72	5,72
voda	20	22,70	28,77
MPTMS	0,5	0,14	0,13

Postup:

- 1) Do guľatej banky s plochým dnom bolo navážené vypočítané množstvo etanolu, vody a silanu.
- 2) Pomocou magnetickej miešačky bolo miešané po dobu 15 minút dané množstvo etanolu, vody a silanu.
- 3) Pomocou kyseliny octovej bolo upravené pH na hodnotu 4.
- 4) Následne bolo pridaných 6,09 g sklenených častíc a roztok bol miešaný po dobu 2 hodín pomocou magnetickej miešačky bez zahrievania.
- 5) Potom bol roztok zahrievaný po dobu 4 hodín.
- 6) Roztok bol sfiltrovaný.
- 7) Častice boli premyté cca 300 ml destilovanou vodou.
- 8) Roztok bol opäť sfiltrovaný.
- 9) Následne bol filtračný koláč umiestnený do vákuovej sušiarne po dobu 30 minút pri teplote 100 °C.

Silanizácia v roztoku acetónu

Množstvo MPTMS vypočítané podľa hore uvedeného vzťahu bolo 0,14 g. To bolo namiešané v roztoku acetónu podľa receptúry zobrazenej v tabuľke 5.

Tabuľka 5: Receptúra pre silanizáciu v acetóne

roztok	hm. %	m (g)	V (ml)
voda	2	0,57	0,57
acetón	97,5	27,84	35,52
MPTMS	0,5	0,14	0,13

Postup bez okyslenia:

- 1) Do guľatej banky s plochým dnom bolo navážené vypočítané množstvo acetónu, vody a silanu.
- 2) Pomocou magnetickej miešačky bol roztok acetónu, vody a silanu miešaný po dobu 15 minút.
- 3) Následne bolo pridaných 6,09 g sklenených častíc a roztok bol miešaný po dobu 30 minút pomocou magnetickej miešačky.
- 4) Roztok bol sfiltrovaný.
- 5) Následne bol filtračný koláč umiestnený do vákuovej sušiarne po dobu 30 minút pri teplote 100 °C.

Postup s okyslením:

- 1) Do guľatej banky s plochým dnom bolo navážené vypočítané množstvo acetónu, vody a silanu.
- 2) Pomocou magnetickej miešačky bol roztok acetónu, vody a silanu miešaný po dobu 15 minút.
- 3) Roztok bol pomocou kyseliny octovej okyslený na pH 4.
- 4) Následne bolo pridaných 6,09 g sklenených častíc a roztok bol miešaný po dobu 30 minút pomocou magnetickej miešačky.
- 6) Roztok bol sfiltrovaný.
- 7) Získané častice boli premyté v 150 ml destilovanej vode a 150 ml acetónu.
- 8) Roztok bol opäť sfiltrovaný.
- 9) Následne bol filtračný koláč umiestnený do vákuovej sušiarne po dobu 30 minút pri teplote 100 °C.

3.3.2 Opracovanie plniva plazmou

Pre úpravu (aktiváciu) povrchu častíc plazmou bola využitá plazma za zníženého tlaku. Je to plazma v prostredí technického vákuu približne o tlaku 10^{-2} – 10^2 Pa, prípadne vysokého vákuu 10^{-6} – 10^{-2} Pa [27].

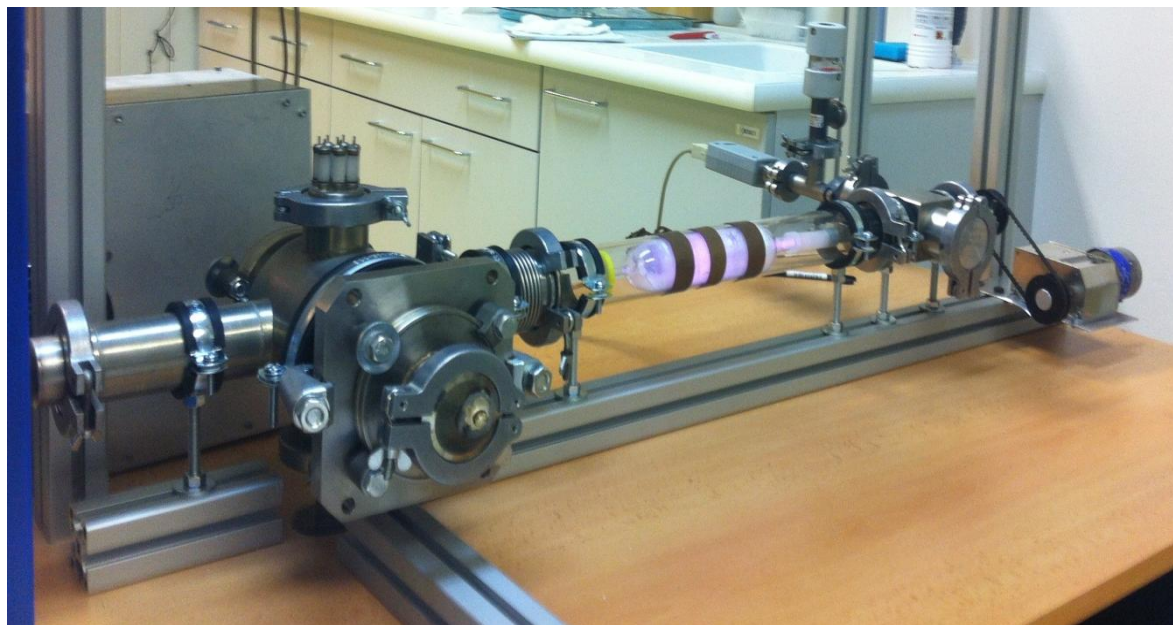
Plazmový reaktor s nízкотеплотnou plazmou za zníženého tlaku

Pre experiment bol použitý plazmový reaktor (obrázok 9). Na vytvorenie zníženého tlaku bola využitá olejová rotačná výveva, ktorá vytvárala v reaktore vákuum o tlaku okolo 10–20 Pa. Samotná dosahuje tlak približne 5 Pa. Hodnota tlakov bola meraná vákuometrom typu Pirani.

Na vytvorenie plazmy slúžia dve elektródy pripevnené na sklenenú trubičku o priemere 40 mm, v ktorej je umiestnená sklenená valcová banka. Systém je napojený na generátor rádiových sínusových vĺn o frekvencii 13,56 MHz. Do reaktora bol cez prispôbovací člen privádzaný výkon o hodnote 100 W.

Na sklenenú banku je z ľavej strany napojená frita, ktorá chráni pred vsatím vzorku vývevou a z pravej strany silikónová trubička, ktorá prepája otočnú banku s rotačnou vákuovou priechodkou. Do reaktora sú privádzané plyny a to buď vzduch, kyslík, dusík alebo argón, prietok plynu je nastavovaný cez ihlový ventil a regulovaný na výsledný tlak v reaktore.

Do sklenenej banky, bolo umiestnené plnivo o približnom množstve 0,5–0,8 g, ktoré bolo opracované plazmou po dobu zhruba desiatich minút. Sklenená banka bola behom úpravy otáčaná pomocou motorčeka na pravom konci plazmového reaktora.



Obrázok 9: Plazmový reaktor

3.4 Testovanie mechanických vlastností a štruktúry časticového kompozitu

U kompozitných materiálov je dôležité poznať ich mechanické vlastnosti. Existuje niekoľko metód pre meranie ich mechanických vlastností. Medzi v praxi najvyžívanéjšie zaraďujeme testovanie v ťahu a ohybe a ďalej termomechanické analýzy DMA, HDT a pod.

3.4.1 Ohybová skúška

Princíp tohto testu spočíva v tom, že skúšobné teleso je podoprené symetricky dvoma nosníkmi a na teleso pôsobí z druhej strany zaťažovací ťh, ktorý spôsobuje ohybovú deformáciu rastúcu lineárne s časom. Meria sa veľkosť sily a prepočítava sa na ohybové napätie v každom meranom bode. Vynesením závislosti napätia na deformácii je zostavený graf ohybovej krivky. Podmienky pre meranie sú v súlade s normou pre daný materiál [35].

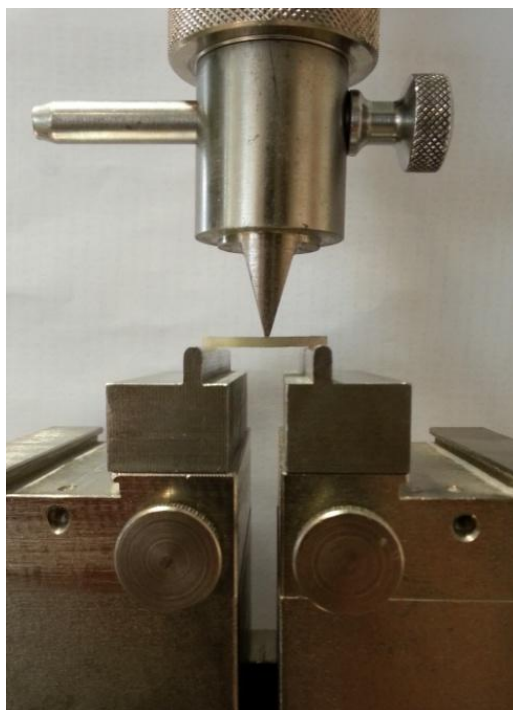
Trojbodový ohyb

Pre vytvrdený kompozit bola použitá dentálna technická norma pre trojbodový ohyb ISO 10477:2004(E). Špecifikácia metódy je uvedená v tabuľke 6.

Na prístroji Zwick Z010 bola meraná maximálna veľkosť sily, ktorej bola vzorka vystavená až do prelomenia a stanovená tak pevnosť v ohybe. Vyhodnocovaný bol aj modul pružnosti v ohybe.

Tabuľka 6: Špecifikácia trojbodovej ohybovej skúšky

Tenzometer s maximálnou silou	500 N
Vzdialenosť podpier spodných čeľustí	20 mm
Priemer spodných čeľustí	3 mm
Priemer vrchnej čeľuste	1 mm
Rýchlosť deformácie (priehybu)	1 mm/min



Obrázok 10: Vzorka podrobovaná ohybovej skúške

3.4.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

Metódy termických analýz patria medzi najvýznamnejšie fyzikálne-chemické techniky slúžiace k analýze širokého spektra materiálov. Obecný princíp týchto metód je jednoduchý. Materiál je podrobený určitému teplotnému programu a je monitorovaná zmena vlastností materiálu. TGA je jednou z najjednoduchších termických analýz [36].

Vzorka, vo veľmi malom množstve (miligramoch) je vystavená teplotnému namáhaniu a na veľmi citlivých váhach je sledovaná zmena hmotnosti tejto vzorky. Do piecky sa vkladá na platinovej alebo korundovej platničke. Platinová bola využitá pre vytvrdený kompozit a korundová pre prášky. Atmosféra pre meranie je voliteľná, a to buď inertná (dusík alebo argón) alebo oxidačná (napr. vzduch). Rozsah teplôt v ktorých je možné meranie prevádzať je od laboratórnej teploty až do 1600 °C. Závisí to od typu prístroja. Termogravimetriou sa dá stanoviť tepelná stabilita vzorku, pomocou analýzy jednotlivých krokov degradácie je možno stanoviť obsah organickej hmoty, vlhkosti a anorganickej hmoty v materiály. Je možné kombinovať termogravimetriu s infračervenou spektrometriou, keď je potrebné zistiť aké látky sa zo vzorku počas teplotného namáhania uvoľňujú [36].

Pre mnou vyrobený kompozit bola využitá TGA k stanoveniu objemového zlomku plniva vo vzorkách a obsahu silanu v práškovom plnive.

Pre vytvrdený kompozit bol využitý program zahrievania do 550 °C rýchlosťou nárastu teploty 20 °C/min v dusíkovej atmosfére. Nasledovalo prerušenie prívodu dusíku a prechod na oxidačnú atmosféru vzduchu, kedy program pokračoval do 560 °C rýchlosťou 20 °C/min.

Pre prášok bol využitý program zahrievania 20 °C/min do 550 °C rýchlosťou 20 °C/min. Prášky boli pred meraním sušené 1 hodinu v sušiarňi za teploty 100 °C a ďalšiu hodinu vo vákuovej sušiarňi opäť pri teplote 100 °C.

3.4.3 Skenovací elektrónový mikroskop (SEM)

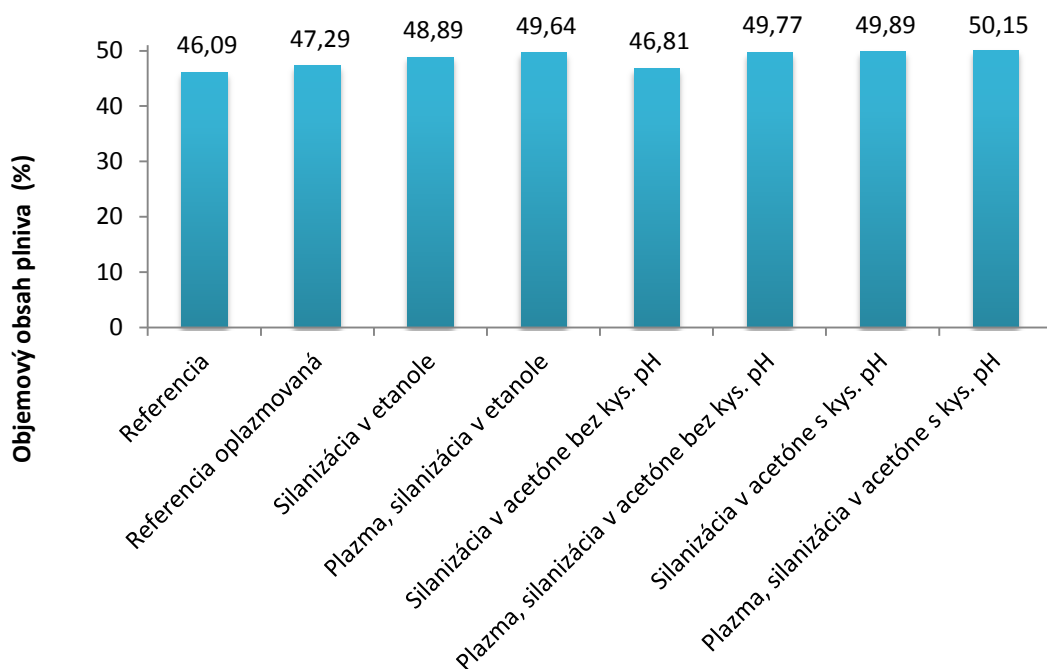
Princípom tejto metódy je interakcia primárnych elektrónov z katódy s povrchom vzorku za uvoľnenia sekundárnych elektrónov, ktoré sníma detektor. Detekované sú sekundárne elektróny (SE), ktoré sú primárnym zväzkom excitované z vonkajších vrstiev atómov a odrazené elektróny (BSE), ktoré sú ovplyvnené atómovým jadrom. Detekcia SE nás informuje o reliéfe skúmaného materiálu vo veľkej presnosti. Detekcia BSE prináša viac informácií o vzorku. Dá sa pracovať vo viacerých režimoch, napríklad v topografickom alebo kompozitnom [37]. SEM dokáže zväčšiť pozorovaný objekt 25–1 000 000krát. Metóda sa prevádza sa prístupom inertného plynu a to dusíka.

Na elektrónovom mikroskope ZEISS EVO LS 10 boli zhotovené snímky šiestich vzoriek na lome. Boli vybrané vzorky u ktorých sa najviac ukázal vplyv úprav častíc. Vzorky boli najprv pozlátené v komore naprašovačky a následne boli prichytené pomocou uhlíkovej pásky na mosadzné platničky. Skúmal sa reliéf vo zväčšení 90krát, 1000krát a 5000krát.

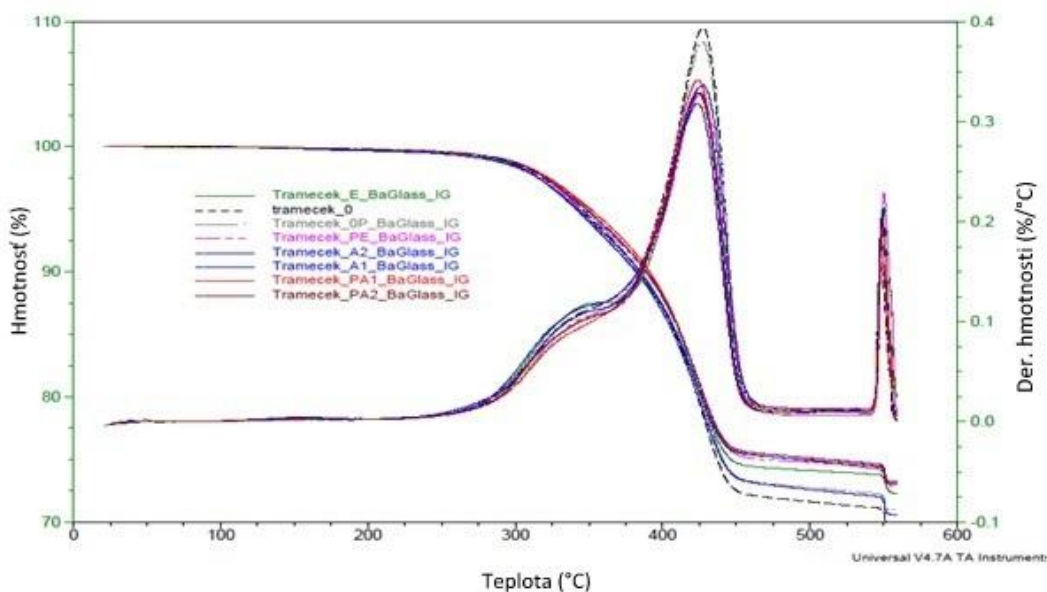
4 VÝSLEDKY A DISKUSIE

4.1 Výsledky termogravimetrickej analýzy

Na základe výsledkov z TGA bol stanovený obsah plniva vo vzorkách. Bolo potvrdené, že obsah plniva vo všetkých vzorkách sa rovnal približne 50 % (obrázok 11). Prípadné straty mohli byť spôsobené pri miešaní a vážení plniva.

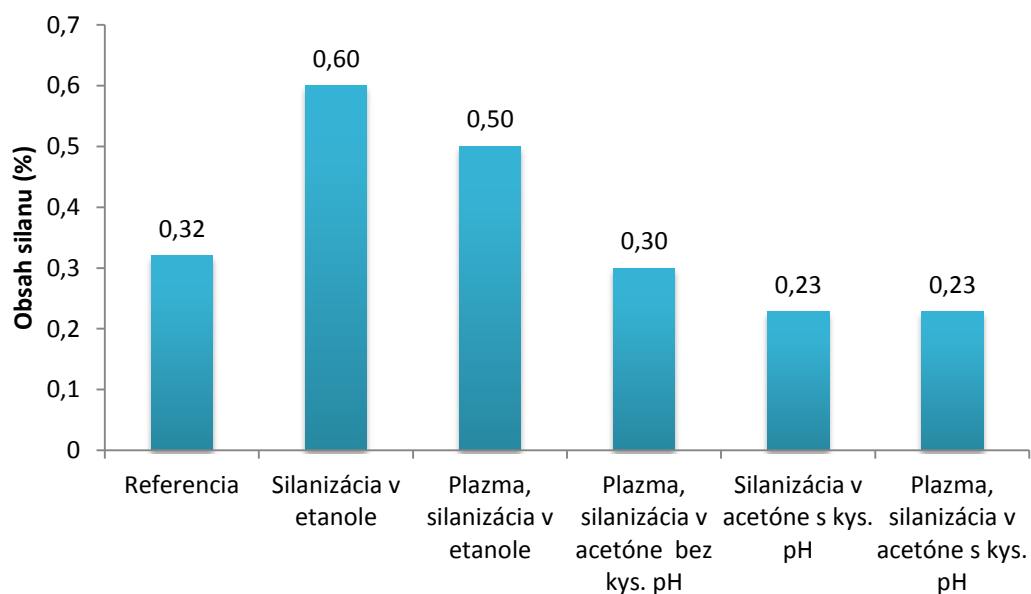


Obrázok 11: Obsah plniva vo vzorkách

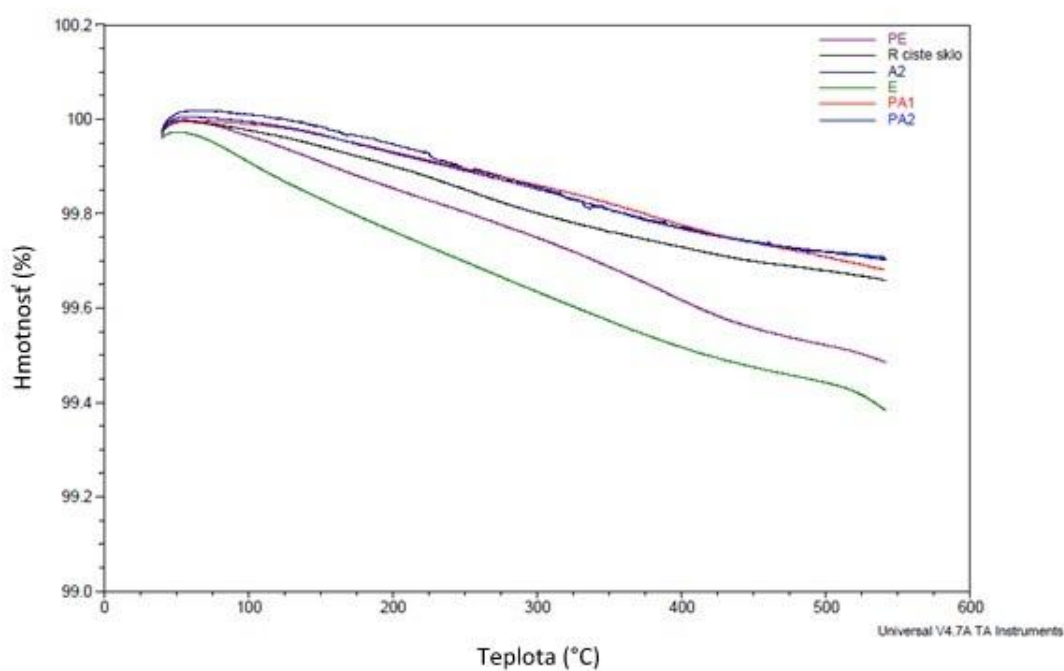


Obrázok 12: Výstup z TGA pre vzorky

Na obrázku 14 je zobrazený výstup z termogravimetrickej analýzy práškov, kde bolo stanovené množstvo deponovanej vrstvy silanu. Hodnoty sa pohybujú na medzi merateľnosti, keďže obsah silanu bol určený len na približne 0,2–0,6 % (obrázok 13). Hmotnostne bol silan na plnivo dávkaný v koncentrácii 2 % a očakávaný výsledok z analýzy bol pre silan aspoň 1,5 %. Ďalším ťažko interpretovateľným výsledkom je, že acetónová báza má menšiu hodnotu hmotnostného úbytku ako samotná referencia.



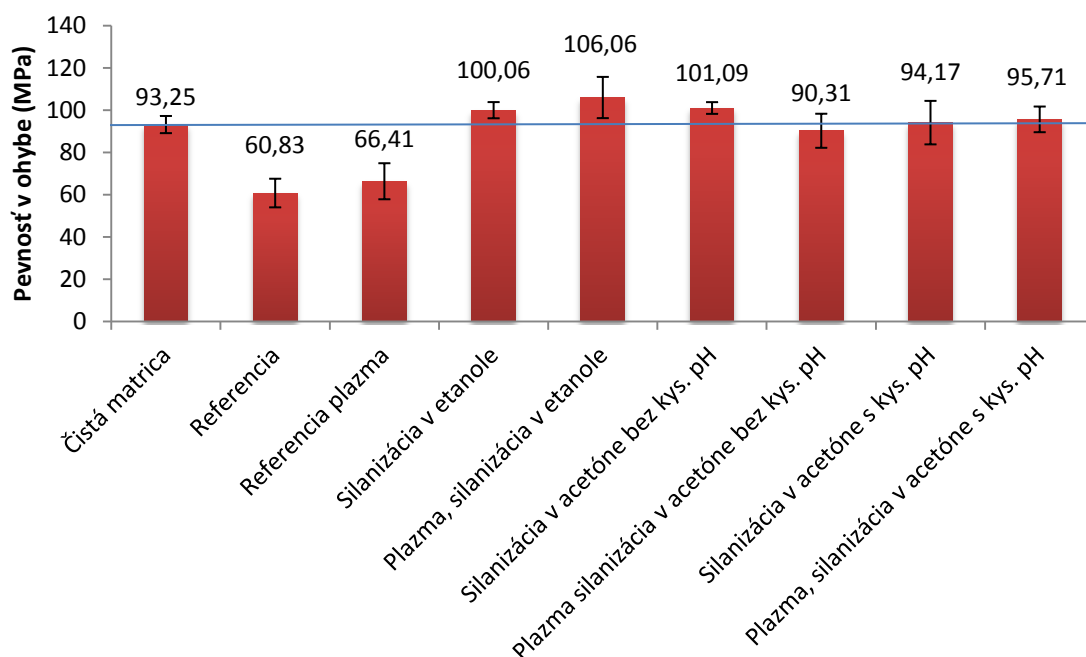
Obrázok 13: Obsah silanu v práškoch



Obrázok 14: Výstup z TGA pre prášky

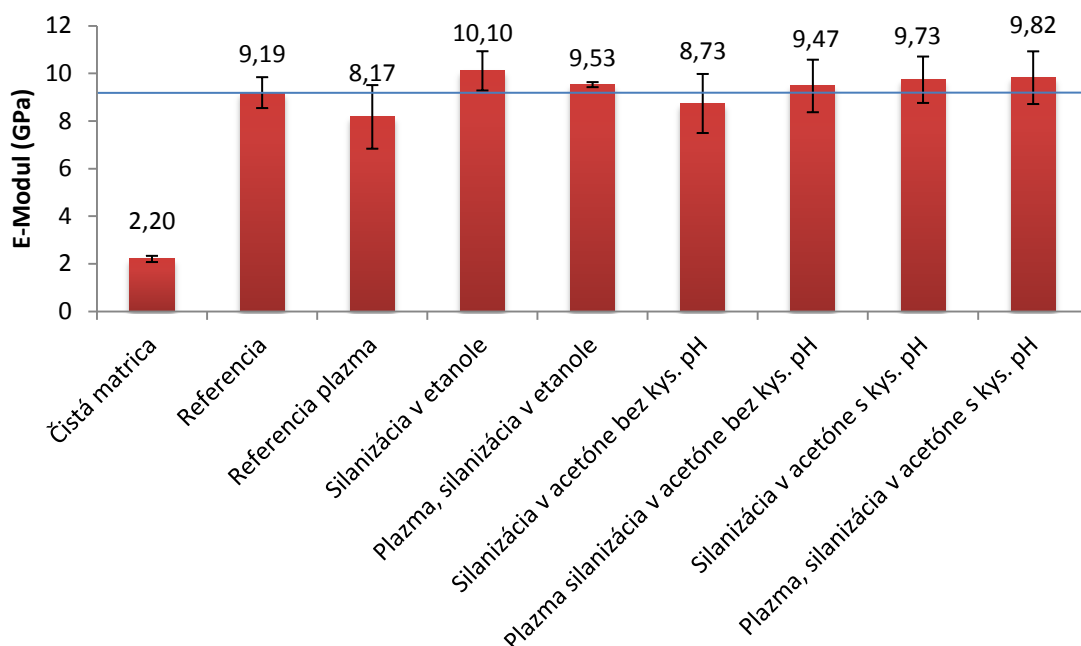
4.2 Výsledky ohybového testu

Na obrázku 15 je možné vidieť, že plazma ani silanizácia nemala veľký vplyv na zvýšenie pevnosti kompozitu. Najpevnejšia v ohybe sa javí vzorka, kde častice boli osilanizované v etanole, ale všetky hodnoty okrem referencie sú v rámci chyby takmer rovnaké, čo je znázornené modrou čiarou.



Obrázok 15: Pevnosť v ohybe pre jednotlivé vzorky

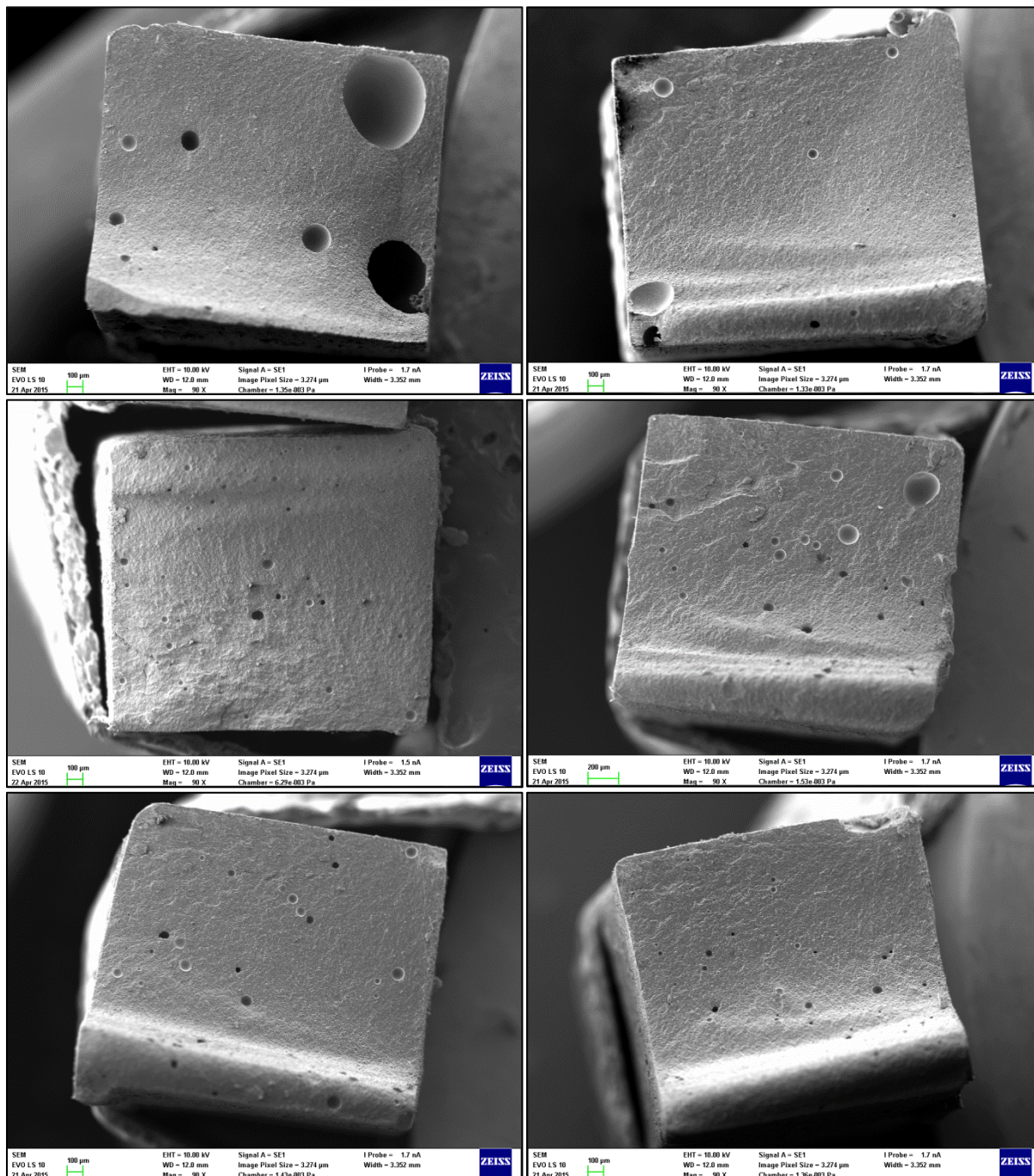
Na obrázku 16 je možné vidieť, že silanizácia mala kladný vplyv na modul pružnosti v ohybe. Ukázalo sa, že najviac sa zvýšil modul pružnosti v kompozite, kde boli častice osilanizované v etanole a acetóne. Tiež sa prejavil kladne vplyv plazmy v tomto vzorku. Zmena pH v roztoku acetónu nemala nejaký výrazný význam. Všetky hodnoty sú však v rámci chyby opäť zhodné, čo je znázornené modrou čiarou.



Obrázok 16: Modul pružnosti v ohybe pre jednotlivé vzorky

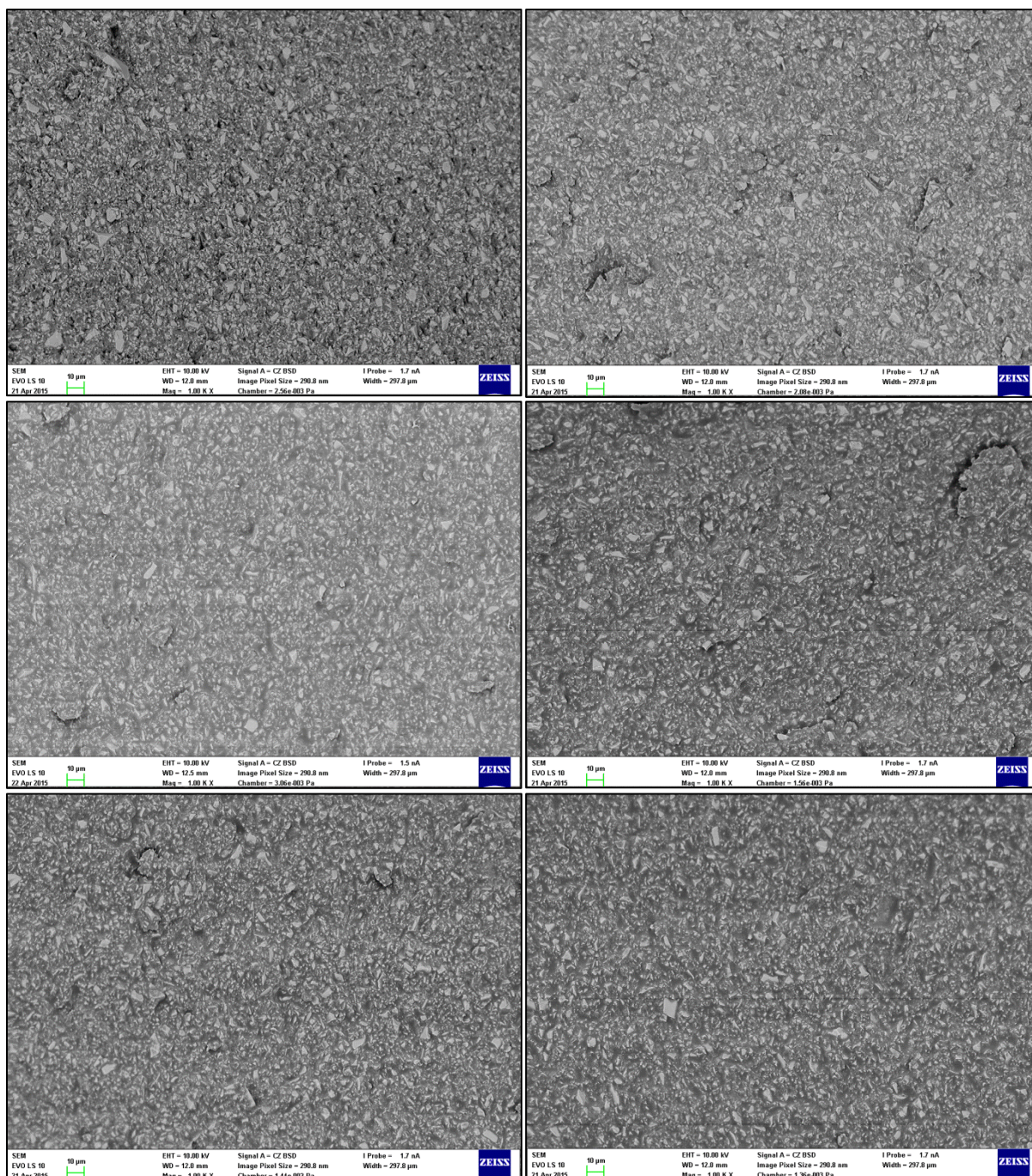
4.3 Snímky z elektrónového mikroskopu

Na obrázku 17 sú snímky vybraných vzoriek zväčšené 90krát. Na snímkach je možné vidieť bubliny, nerovnosť reliéfu a prípadné defekty vzoriek.



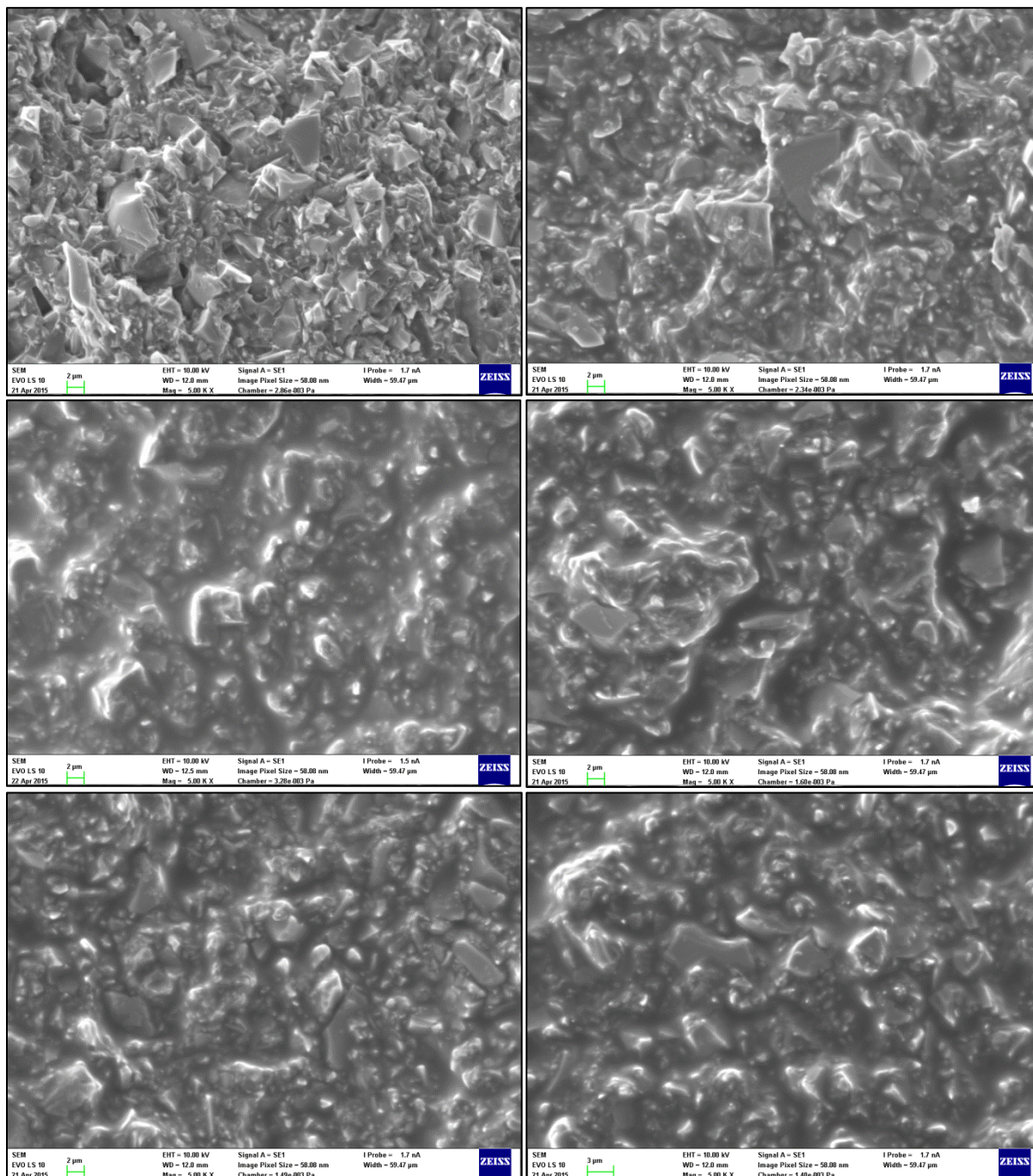
Obrázok 17: Zväčšenie 90× vzoriek (zhora doprava referencia, referencia oplazmovaná, častice osilanizované v roztoku etanolu, častice oplazmované a osilanizované v roztoku etanolu, častice osilanizované v roztoku acetónu, častice oplazmované a osilanizované v roztoku acetónu)

Na obrázku 18 je možné vidieť snímky vybraných vzorky zväčšené 1 000krát. Účelom týchto snímok bolo vyhodnotiť distribúciu častíc v matrici a zistiť prípadné agregáty častíc. Na snímkach je viditeľné, že častice boli dobre roz distribuované v matrici a že žiadne zhluky častíc sa na pozorovanej lomovej ploche nevyskytujú. Vo všetkých vzorkách je úroveň distribúcie približne rovnaká.



Obrázok 18: Zväčšenie 1 000× vzoriek (zhora doprava referencia, referencia oplazmovaná, častice osilanizované v roztoku etanolu, častice oplazmované a osilanizované v roztoku etanolu, častice osilanizované v roztoku acetónu, častice oplazmované a osilanizované v roztoku acetónu)

Na obrázku 19 sú zobrazené snímky vybraných vzoriek zväčšené 5 000krát. Cieľom týchto snímok je zistiť vplyv silanizácie a plazmy na častice a ich adhéziu k matrici. Ako je možné vidieť neupravené častice sú menej obalené matricou oproti silanizovaným. Taktiež sa ukázalo na snímku č. 2, že plazma mala vplyv a oplazmované častice sú viac príľnavé k matrici oproti neupraveným. Medzi silanizovanými časticami nie je výrazný rozdiel, u oboch vzoriek sú častice v značnom množstve obalené v matrici a zriedkavo sa vyskytujú aj holé častice. Najlepšie obalené sa javia osilanizované v etanole, čo sa ukázalo aj na mechanických vlastnostiach.



Obrázok 19: Zväčšenie 5 000× vzoriek (zhora doprava referencia, referencia oplazmovaná, častice osilanizované v roztoku etanolu, častice oplazmované a osilanizované v roztoku etanolu, častice osilanizované v roztoku acetónu, častice oplazmované a osilanizované v roztoku acetónu)

5 ZÁVER

V tejto bakalárskej práci bol pripravený časticový dentálny kompozit s rôzne upravenými časticami z bárnateho skla a dentálnej matrice na báze dimetakrylátu.

Cieľom práce bolo zistiť ako dané úpravy plnív ovplyvnia mechanické vlastnosti tohto kompozitu. Pevnosť v ohybe kompozitu obsahujúceho neupravené častice klesla oproti čistej matrici. Kladný vplyv silanizácie na mechanické vlastnosti sa prejavil iba v prípade zvýšenia pevnosti kompozitu oproti referencii, ale typ silanizácie nemal významný dopad na mechanické vlastnosti kompozitu a poskytol pevnosť rovnakú ako bola nameraná pre matricu. Najväčší nárast pevnosti bol zaznamenaný u vzorky s časticami plazmovanými a následne osilanizovanými v etanole a to o 10 %. Modul pružnosti vzrástol z 2 GPa (matrica) na približne 9–10 GPa.

TGA neposkytlo presvedčivé výsledky o prítomnosti silanu na časticách. Pozorovaný úbytok hmotnosti 0,1 % bol na hranici chyby merania. Z analógie komerčného produktu, zrovnateľnej veľkosti častíc spoločnosti Schott a z množstva pridávaného silanu 2 % hm. na množstvo plniva bol očakávaný hmotnostný úbytok 1–1,5 %. Možná príčina nízkej účinnosti silanizácie bola v znečistení povrchu častíc počas ich výroby u dodávateľa. Aplikovaný postup nezahŕňal žiadnu procedúru na čistenie častíc a výrobcom nie je čistota nijak deklarovaná. Napriek tomu najväčší pokles hmotnosti dosahovala vzorka pripravená v etanole, čo zodpovedá aj najlepšiemu výsledku v prípade mechanických vlastností.

Z analýzy na elektrónovom mikroskope boli značné rozdiely medzi lomovými plochami vzoriek kompozitu s neupravenými časticami oproti vzorke s oplazmovanými časticami i oproti ostatným vzorkám s upravenými časticami silanom. Neupravené častice boli na lomovej ploche obnažené, takmer čisté, bez viditeľných stôp matrice. Plazmované častice vykazovali čiastočnú zmáčavosť matricou a silanizované častice všetkými metódami sa javili veľmi dobre zmočené matricou. Z hľadiska distribúcie plniva v matrici neboli pozorované žiadne väčšie rozdiely, neboli pozorované ani žiadne agregáty častíc.

Jedným z cieľoch tejto práce bolo otestovať možnosť využitia plazmy ako predúpravy pred roztokovou silanizáciou. Napriek tomu, že sa vplyv samotnej plazmy (bez následnej silanizácie) oproti neupraveným časticám prejavil na lomových plochách kompozitu i na jeho mechanických vlastnostiach, nepotvrdil sa žiadny vplyv tejto predúpravy na vlastnosti kompozitu obsahujúceho následne silanizované častice.

Otvorenou otázkou zostáva, či by zvýšené množstvo silanu v roztoku viedlo k väčšiemu pokrytiu častíc a následne k výraznejšiemu zlepšeniu mechanických vlastností tohto kompozitu.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] FERRACANE, J.L. *Current Trends in Dental Composites. Critical Reviews in Oral Biology*. 1995, vol. 6, issue 4, s. 302-318. DOI: 10.1177/10454411950060040301.
- [2] YAP, A. U. J. a S. H. TEOH. 2003. *Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini-flexural tests. Journal of Oral Rehabilitation*. 30(2): 171-177. DOI: 10.1046/j.1365-2842.2003.01004.x.
- [3] LAŠ, V.: *Úvod do modelování v mechanice, mechanika kompozitních materiálů-1* Univerzita v Plzni, fakulta aplikovaných věd [online]. Dostupné z: <http://www.kme.zcu.cz/download/predmety/229-umm-6.pdf>.
- [4] FREILICH, Martin A. *Fiber-Reinforced composites: in clinical dentistry*. Chicago: Quintessence publishing, 2000, 106 s. ISBN 08-671-5373-3.
- [5] ROTHON, R. *Particulate-filled polymer composites*. 2nd ed. Shrewsbury, UK: Rapra Technology, 2003, x, 544 p. ISBN 978-185-9573-822.
- [6] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [7] KLAPDOHR, S., MOSZNER, N. *New Inorganic Components for Dental Filling Composites*. Monatsh. Chem. 2005, vol. 136, iss. 1, pp. 21 – 45. ISSN: 1434-4475.
- [8] HELLWIG, Elmar, Joachim KLIMEK a Thomas ATTIN. 2003. *Záchovná stomatologie a parodontologie*. 1. vyd. Překlad Jan Streblov. Praha: Grada, 331 s., il. ISBN 80-247-0311-4.
- [9] GEURTSSEN, W., G. LEYHAUSEN a F. GARCIA-GODOY. 1999. *Effect of storage media on the fluoride release and surface microhardness of four polyacid-modified composite resins ("compomers")*. Dental Materials. 15(3): 196-201. DOI: 10.1016/s0109-5641(99)00034-2.
- [10] SAMUEL, Solomon Praveen, Shuxi LI, Indraneil MUKHERJEE, Yi GUO, Alpa C. PATEL, George BARAN a Yen WEI. 2009. *Mechanical properties of experimental dental composites containing a combination of mesoporous and nonporous spherical silica as fillers*. Dental Materials. 25(3): 296-301. DOI: 10.1016/j.dental.2008.07.012.

- [11] MOSZNER, Norbert, Ulrich SALZ, Indraneil MUKHERJEE, Yi GUO, Alpa C. PATEL, George BARAN a Yen WEI. 2001. *New developments of polymeric dental composites. Progress in Polymer Science*. 26(4): 535-576. DOI: 10.1016/s0079-6700(01)00005-3.
- [12] STANSBURY, Jeffrey W. *Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions*. Dental Materials. 2012, vol. 28, issue 1, s. 13-22. DOI: 10.1016/j.dental.2011.09.005.
- [13] PFEIFER, Carmem S., Zachary R. SHELTON, Roberto R. BRAGA, Dario WINDMOLLER, José C. MACHADO a Jeffrey W. STANSBURY. *Characterization of dimethacrylate polymeric networks: A study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites*. European Polymer Journal. 2011, vol. 47, issue 2, s. 162-170. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.11.007.
- [14] BOWEN, Rafael L. *Method of preparing a monomer having phenoxy and methacrylate groups linked by hydroxy glyceryl groups*. US3179623 A. Uděleno 20. 4. 1965. Zapsáno 26. 6.1961. Dostupné také z: <http://www.google.co.in/patents/US3179623>
- [15] GONÇALVES, Flávia, Yoshio KAWANO, Carmem PFEIFER, Jeffrey W. STANSBURY a Roberto R. BRAGA. *Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites*. European Journal of Oral Sciences. 2009, vol. 117, issue 4, s. 442-446. DOI: 10.1111/j.1600-0722.2009.00636.x.
- [16] RAMAKRISHNA, S, J MAYER, E WINTERMANTEL a LEONG. 2001. *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. Composites Science and Technology: a review. Composites Science and Technology*. 61(9). DOI: 10.1016/s0266-3538(00)00241-4
- [17] ROYLANCE, D. *Introduction to composite materials*. Massachusetts Institute of Technology, March 24, 2000. Dostupné z: < <http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-11-mechanics-of-materials-fall-1999/modules/composites.pdf> >.
- [18] PEUTZFELDT, Anne. 1997. *Resin composites in dentistry: the monomer systems*. European Journal of Oral Sciences. 105(2): 97-116. DOI: 10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x. ISSN 0909-8836. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x>

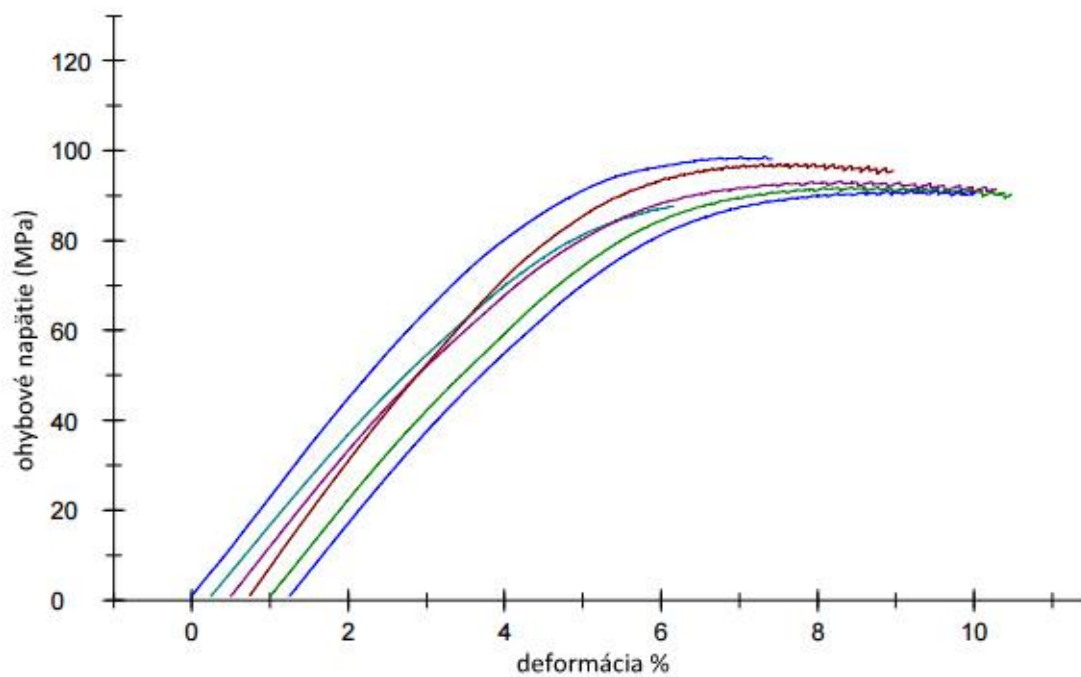
- [19] ÖRTENGREN U. WELLENDORF H., KARLSSON S., RUYTER I.E. *Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment*. Department of Prosthetic Dentistry/Dental Materials Science, Göteborg University, Sweden. *Journal of Oral Rehabilitation* 2001, vol. 28, iss. 12, p 1106 – 1115. ISSN: 1365 - 2842
- [20] AMIROUCHE, A., M. MOUZALI a D. C. WATTS. 2007. *Radiopacity evaluation of bisGMA/TEGDMA/opaque mineral filler dental composites*. *Journal of Applied Polymer Science*. 104(3). 1632-1639. DOI: 10.1002/app.25779.
- [21] LUNG, Christie Ying Kei, Jukka Pekka MATINLINNA, Edwin P. PLUEDDEMANN a Edwin P. PLUEDDEMANN. 2012. *Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview*. *Dental Materials*. 28(5): 79-114. DOI: 10.1007/978-1-4899-2070-6_4.
- [22] MOON, Jeong Ho, Yong Gun SHUL, Sun Yeong HONG, Yeong Sae CHOI a Hyeng Tae KIM. 2005. *A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: II. Silane coupling agent effect*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 25(6): 534-542. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2005.01.008.
- [23] MATINLINNA, Jukka P., Lippo V.J. LASSILA, Pekka K. VALLITTU, Yeong Sae CHOI a Hyeng Tae KIM. 2007. *The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium: II. Silane coupling agent effect*. *Dental Materials*. 23(9): 1173-1180. DOI: 10.1016/j.dental.2006.06.052.
- [24] SHIMOE, S., N. TANOUE, H. YANAGIDA, M. ATSUTA, H. KOIZUMI, H. MATSUMURA, S.T. MILEIKO a S.T. MILEIKO. 2004. *Comparative strength of metal-ceramic and metal-composite bonds after extended thermocycling: II. Silane coupling agent effect*. *Journal of Oral Rehabilitation*. 31(7): 1173-1180. DOI: 10.1016/s0927-0108(97)80023-9.
- [25] KRČMA, František. Zpravodaj ČVS = Bulletin of the Czech Vacuum Society: *Plazma za sníženého tlaku , vlastnosti a aplikace*. Praha: Česká vakuová společnost v Praze, 2006. ISSN 121 3- 270 5; MK ČR E 111 56. Dostupné z: http://vakspol.cz/z/downloads/zpr06_1-2.pdf#page=2
- [26] CHEN, Mingsheng, Ying ZHANG, M. Sky DRIVER, Anthony N. CARUSO, Qingsong YU a Yong WANG. *Surface modification of several dental substrates by non-thermal, atmospheric plasma brush*. *Dental Materials*. 2013, vol. 29, issue 8, s. 871-880. DOI: 10.1016/j.dental.2013.05.002.

- [27] ČECH, Vladimír a Radek PŘIKRYL. *Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav*. 2005, č. 050429. [online]. [cit. 2015-03-15]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/vakuove-a-plazmochemicke-techniky-povrchovych-uprav.html>
- [28] KHUNOVÁ, Viera, Joe HURST, Ivica JANIGOVÁ a Vasilij SMATKO. *Plasma treatment of particulate polymer composites for analyses by scanning electron microscopy*. Polymer Testing. 1999, vol. 18, issue 7, s. 501-509. DOI: 10.1016/s0142-9418(98)00038-5.
- [29] <http://esstechinc.com/>. [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: <http://catalog.esstechinc.com/item/oligomers/bisgma/x-950-0000?>
- [30] <http://esstechinc.com/>. [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: <http://catalog.esstechinc.com/item/oligomers/ethoxylated-bis-phenol-a-dimethacrylate/x-970-0000?>
- [31] <http://esstechinc.com/>. [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: <http://catalog.esstechinc.com/item/difunctional-monomers/triethyleneglycol-dimethacrylate/x-943-7446?&bc=0|1022>
- [32] <http://sgiglass.com>. [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: <http://sgiglass.com/products/dental/>
- [33] SCHNEIDER, Petr. *Textura porézních látek*: Učební text pro doktorské studium. Praha: Ústav chemických procesů AV ČR, 2007. Dostupné z: <http://uchp.icpf.cas.cz/transtex/textbooks/Skripta-textura%202007.pdf>
- [34] <http://sigmaaldrich.com>. [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440159?lang=en&ion=CZ>
- [35] ŠIMEK, Jiří.: *Hodnocení pevnostních parametrů součástí vytvořených metodami rapid prototyping*; diplomová práce FSI VUT v Brně. Brno 2008
- [36] KUČERÍK, Jiří. *Termická analýza – termogravimetrie (TGA)*. In: www.chempoint.cz [online]. 2011 [cit. 2015-04-23]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [37] WASSERBAUER, Jaromír. *Vidět znamená vědět – elektronová mikroskopie*. In: www.chempoint.cz/ [online]. 2011 [cit. 2015-04-23]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/videt-znamena-vedet>

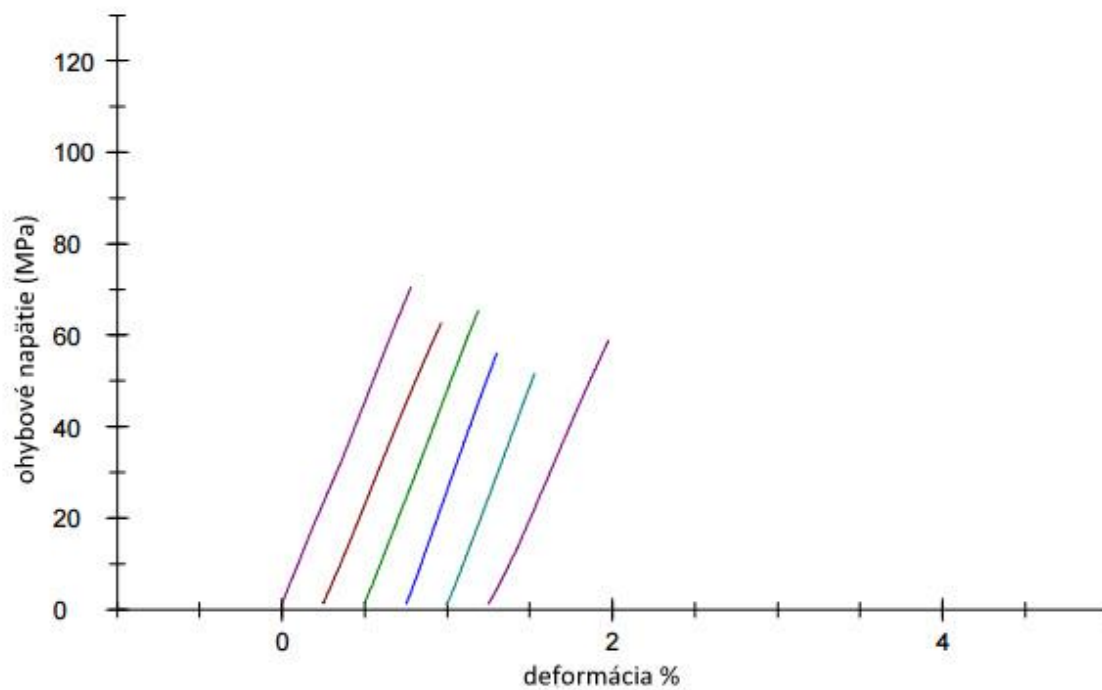
7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

PP	polypropylén
PE	polyetylén
Bis-GMA	2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropyl)fenyl]propan
EBPDMA	etoxylovaný Bis-GMA
UDMA	1,6-bis-[2-metakryloyloxyetoxycarbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan
TEGDMA	trietyléneglykol dimetakrylát
D₃MA	dodekandiol dimetakrylát
UV	ultrafialové žiarenie
RTG	röntgenové žiarenie
CQ	camphorquinón
4EDMAB	4-dimetylamino benzoát
MPTMS	3-(trimetoxysilyl)propylmetakrylát
TGA	termogravimetrická analýza
DSC	diferenčná skenovacia kalorimetria
DMA	dynamicko-mechanická analýza
SE	sekundárne elektróny
BSE	odrazené sekundárne elektróny
VP	výplňový materiál
3D	trojrozmerný
hm. %	hmotnostné percento
obj. %	objemové percento
<i>m</i>	hmotnosť
<i>V</i>	objem
<i>m_s</i>	hmotnosť silanu
<i>m_F</i>	hmotnosť plniva
<i>A_F</i>	špecifický povrch plniva
<i>A_{MC}</i>	minimálna plocha pokrytia silanu
<i>v_f</i>	objemový zlomok plniva
<i>V_f</i>	objem plniva
<i>V_{celk}</i>	objem celkový
D50	kumulatívny priemer častíc
E-modul	modul pružnosti
<i>S</i>	špecifický povrch
<i>a_m</i>	kapacita monovrstvy
<i>A</i>	avogadrova konštanta
\sum	veľkosť povrchu, ktorú zaujíma jedna adsorbovaná molekula adsorbátu
<i>n</i>²⁰_D	index lomu

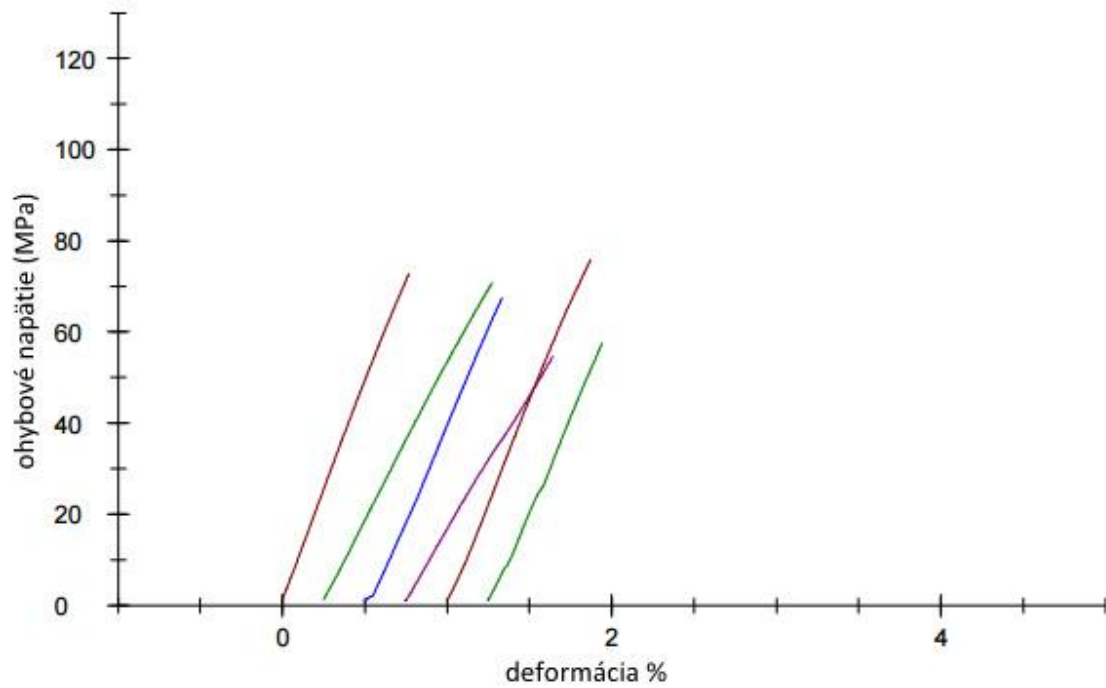
8 PRÍLOHY



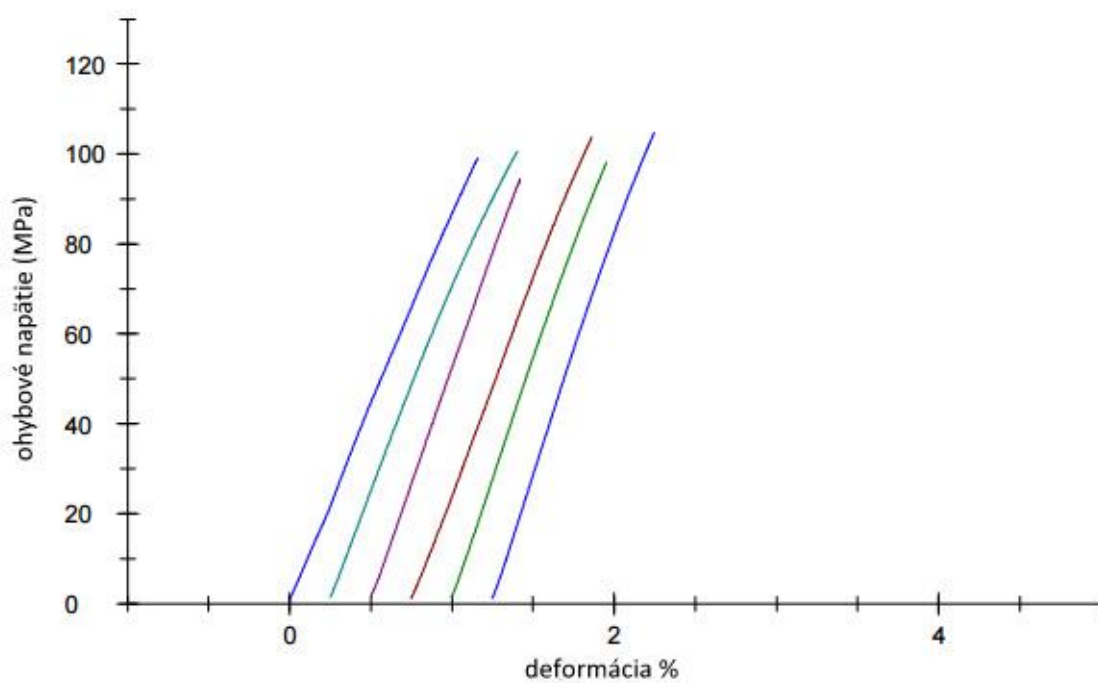
Obrázok 20: Závislosť ohybového napätia na deformácii vzoriek matrice



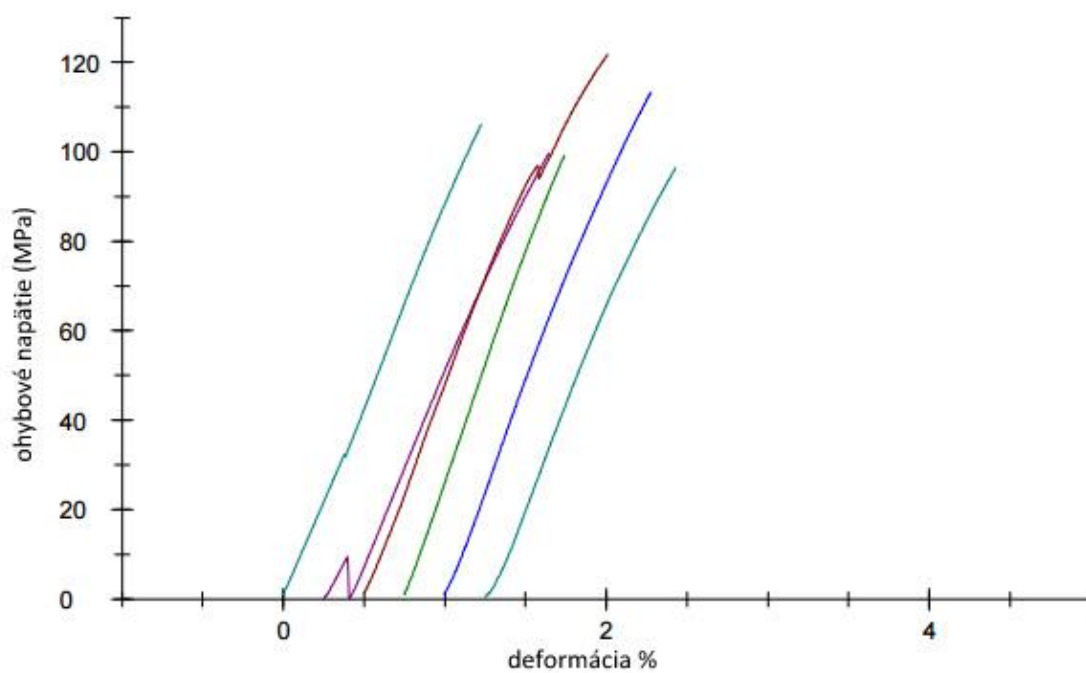
Obrázok 21: Závislosť ohybového napätia na deformácii vzoriek referencie



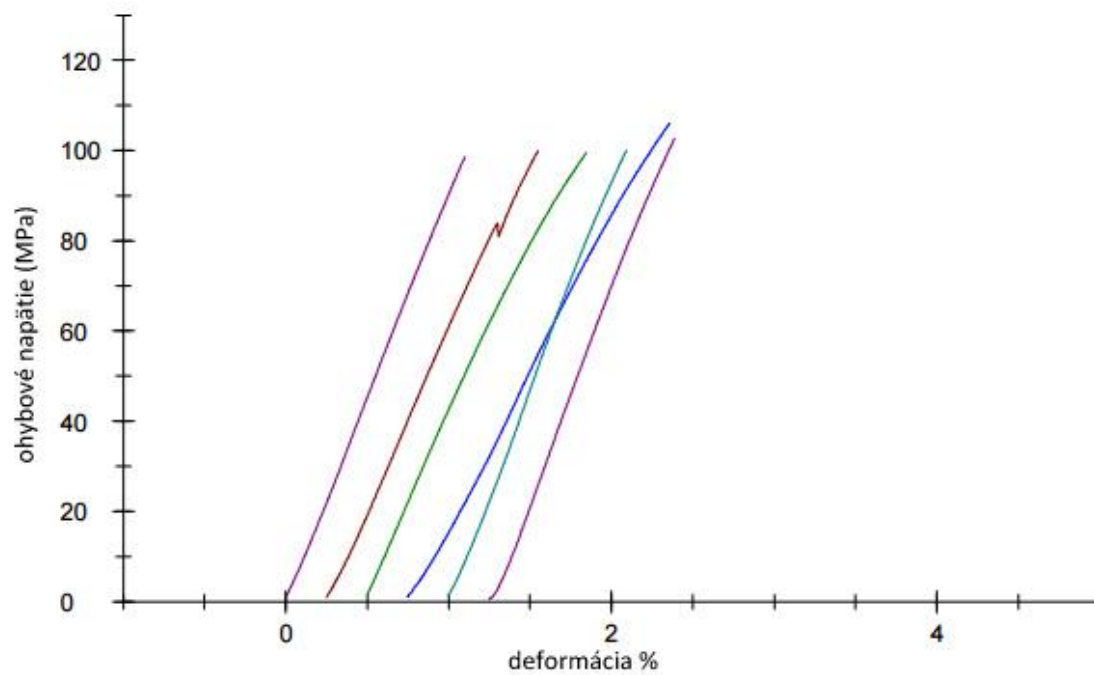
Obrázok 22: Závislosť ohybového napätia na deformácii vzoriek oplazmovanej referencie



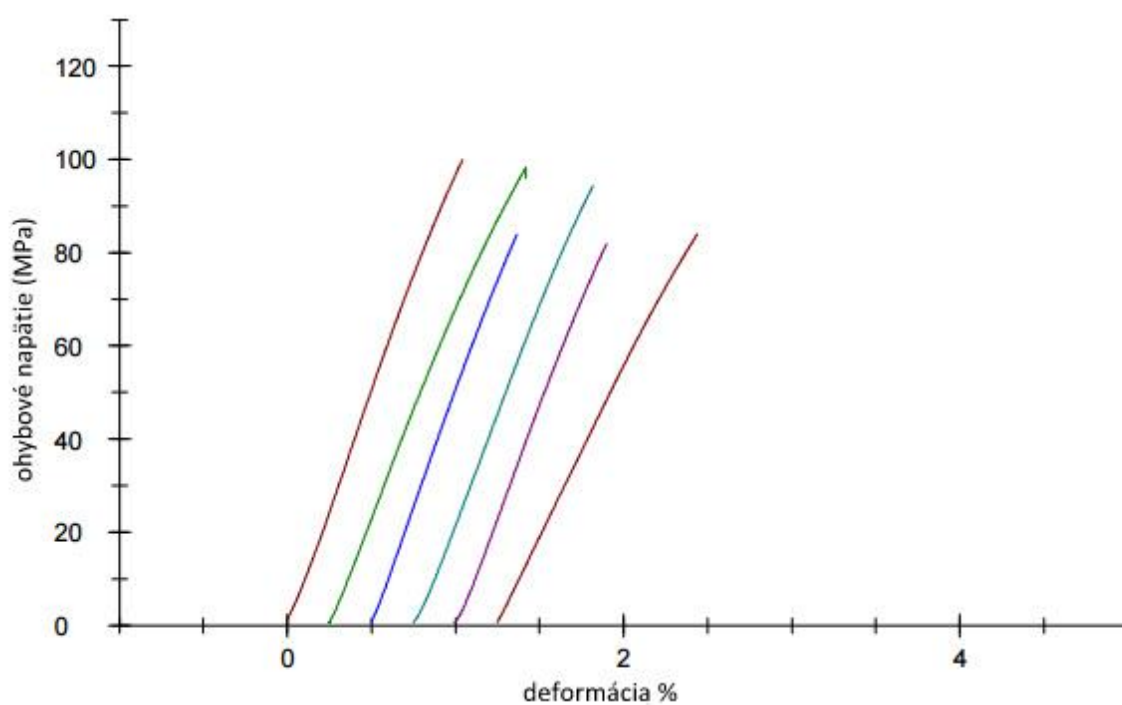
Obrázok 23: Závislosť ohybového napätia na deformácii vzoriek s plnivom osilanizovaným v etanole



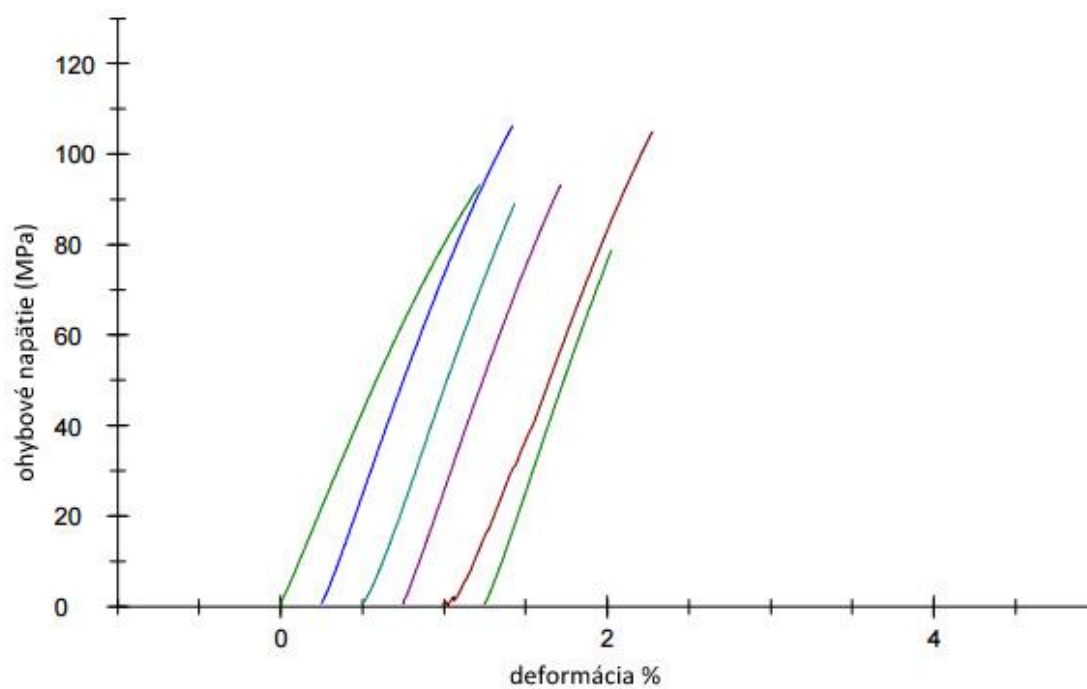
Obrázok 24: Závislosť ohybového napätia na deformácii vzoriek s plnivom oplazmovaným a osilanizovaným v etanole



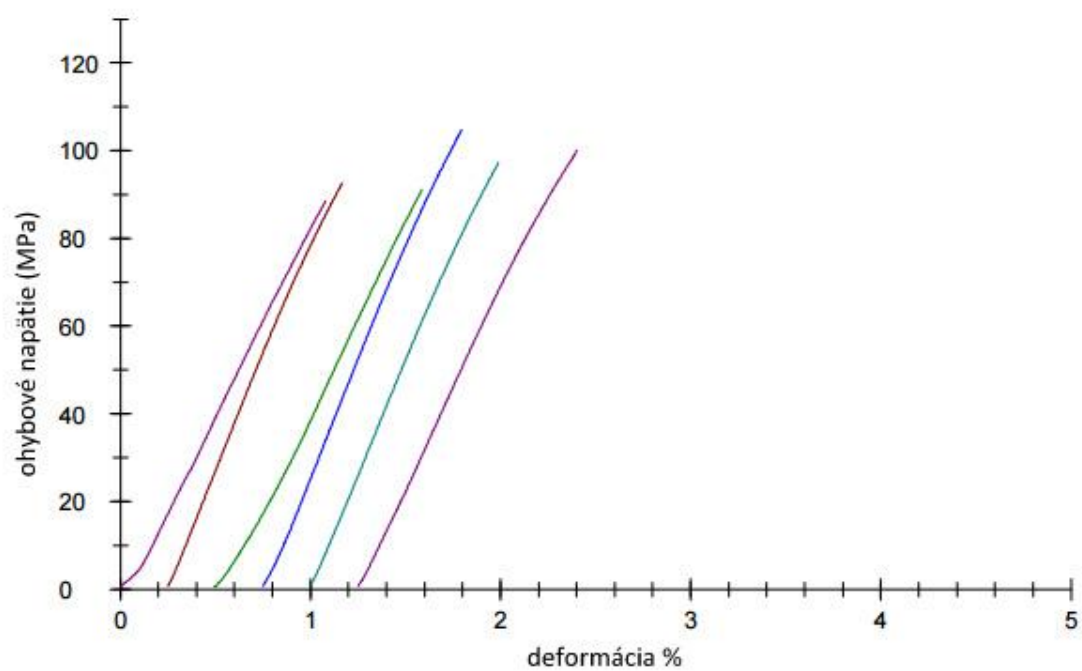
Obrázok 25: Závislosť ohybového napätia na deformácii vzoriek s plnivom osilanizovaným v acetóne bez kyslého pH



Obrázok 26: Závislosť ohybového napätia na deformácii vzoriek s plnivom oplazmovaným a osilanizovaným v acetóne bez kyslého pH



Obrázok 27: Závislosť ohybového napätia na deformácii vzoriek s plnivom osilanizovaným v acetóne s kyslým pH



Obrázok 28: Závislosť ohybového napätia na deformácii vzoriek s plnivom oplazmovaným a osilanizovaným v acetóne s kyslím pH